



Ana Catarina Vicente Plácido

Licenciada em Engenharia de Materiais

**Optimização das condições de cura de
compósitos para molde destinado à
reparação de defeitos em radome de
aeronave**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia de Materiais

Orientador: Alexandre José da Costa Velhinho, Professor Doutor, FCT-UNL

Co-orientador: João Miguel Costanzo Nunes da Silva Carvalho,
Engenheiro de Estruturas, TAP Manutenção e Engenharia

Júri:

Presidente:	Prof. Doutor João Pedro Botelho Veiga
Arguente:	Prof. Doutor João Paulo Miranda Ribeiro Borges
Vogal:	Eng.º João Miguel Costanzo Nunes da Silva Carvalho



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Dezembro, 2014

Optimização das condições de cura de compósitos para molde destinado à reparação de defeitos em radome de aeronave

Copyright © Ana Catarina Vicente Plácido, 2014

A Faculdade de Ciências e Tecnologias e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

A presente dissertação não foi escrita ao abrigo do novo Acordo Ortográfico.

Agradecimentos

Este trabalho marca o culminar de um percurso académico e de uma importante etapa na minha vida e, dessa forma, gostaria de agradecer profundamente a todos os que estiveram envolvidos e presentes ao longo de toda a minha jornada académica bem como os que contribuíram, de todas as formas possíveis, na respectiva concretização.

Começo por agradecer ao meu co-orientador Eng.º João Silva Carvalho pela oportunidade concedida e a experiência enriquecedora de fazer parte de um projecto numa área tão interessante para mim, pela orientação, atenção, disponibilidade e todos os conhecimentos transmitidos.

Agradeço ao meu orientador, Professor Doutor Alexandre Velhinho, pelo esforço inerente em todo o processo de estágio curricular na TAP, interesse, apoio e acompanhamento demonstrados bem como por todos os conselhos e correcções cruciais na elaboração desta dissertação.

Pelo trabalho em conjunto, agradeço ao Pedro Jorge pela participação, cooperação e motivação demonstradas neste projecto.

Agradeço também ao Eng.º Pedro Ornelas bem como aos restantes colegas do gabinete de Engenharia de Estruturas pela excelente receptividade, simpatia e por proporcionarem diariamente um bom ambiente de trabalho indispensável à concretização deste trabalho. Por toda a ajuda, participação, dedicação e transmissão de conhecimentos na área dos compósitos cruciais no desenvolvimento do projecto, agradeço também ao chefe de equipa Carlos bem como aos técnicos Miguel e Paulo. Sem mencionar directamente, a minha gratidão estende-se ainda a todos os que fizeram parte desta experiência de 6 meses por todo o profissionalismo e simpatia demonstrados.

Ao Professor Doutor João Paulo Borges, não posso deixar de demonstrar a minha gratidão pela sua disponibilidade, participação e sugestões envolvidas na análise da cura em resinas epóxicas bem como por todo o esclarecimento de dúvidas inerente aos resultados obtidos.

Ao Professor Doutor Francisco Braz Fernandes e ao CENIMAT, expresso a minha gratidão pelos recursos e pela disponibilização do DSC do Laboratório de Materiais Estruturais. Não posso também deixar de agradecer ao Pablo Vigarinho por toda a amizade e o apoio dado na realização dos ensaios experimentais.

Por último, dado que todo o apoio da família e amigos foi, sem dúvida, da maior importância nesta caminhada, não posso deixar de referir quem me deu sempre forças. Agradeço profundamente; aos meus pais por todo o esforço e por permitirem que chegasse até aqui, por todos os valores transmitidos, amor e carinho; aos meus irmãos Ângela e Pedro, à minha avó Júlia, à minha sobrinha Lara e à restante família por todo o carinho e momentos de alegria proporcionados; ao João por todos os momentos felizes durante estes anos; ao Miguel por todo o amor e carinho e, aos meus amigos, Cátia, Inês e Diogo, por todo o companheirismo e amizade que fizeram com que todos os dias fossem tão mais fáceis.

Resumo

A cura constitui um elemento fundamental em processos de produção de compósitos com resinas termoendurecíveis. Tendo como objectivo uma eficaz consolidação de um molde compósito, a cura da resina assume um papel crucial, sendo portanto, importante avaliar o grau de cura atingido sob determinadas condições impostas.

Neste estudo, foram analisados dois sistemas de resina epóxida, destinados ao fabrico de um molde para radome de avião, por dois processos de moldação diferentes.

A cinética de cura dos referidos sistemas foi caracterizada pela técnica de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) utilizando os métodos dinâmico e isotérmico. Os métodos analíticos empregues na determinação dos parâmetros cinéticos de cura foram: o de *Málek* e dos mínimos quadrados.

Neste trabalho, os ensaios DSC foram conduzidos de forma a estudar a transição vítrea (curada e não-curada), parâmetros termodinâmicos e grau de cura, velocidade de reacção e a taxa de cura com a temperatura para ambas as resinas. A determinação do modelo cinético para a taxa de cura com a temperatura foi feita em ambas as amostras, tendo sido possível também obter a expressão da velocidade de reacção para a resina *Hexply 913*. O confronto das referidas expressões com os dados experimentais revelou um considerável grau de concordância.

Os resultados obtidos mostram que a resina para autoclave (*Hexply 913*) deverá ser curada em duas fases: uma cura inicial com o radome a 90°C e depois a 125°C para conferir a pré-forma desejada e seguidamente uma pós-cura sem o radome a uma das temperaturas alternativas sugeridas pelo fabricante. O estudo indica também que o sistema *Toolfusion® 1A/1B*, na cura inicial a 65°C, atinge um grau de cura máximo de 11,4%, sendo que as isotérmicas posteriores de 150°C e 190°C incrementam o nível de reticulação para valores de 77,3% e de 95,4%, respectivamente.

Palavras-chave: grau de cura; resina epóxida; radome; cinética; DSC; método de *Málek*; método dos mínimos quadrados

Abstract

The cure represents a fundamental element in manufacturing processes of composites with thermosetting resins. Having, as goal, an effective consolidation of a composite mold, the cure of resin assumes a crucial role, being therefore, substantial to measure the degree of cure resulting from the particular imposed conditions.

In the present study, two epoxy resins systems were analyzed for manufacturing of a mold through two different molding processes for aircraft radome.

The kinetic cure of each system was characterized by DSC technique using dynamic and isothermal methods. The analytics methods utilized in determination of cure kinetic parameters were: Málek and least squares.

In the present work, the DSC scans were carried out in order to study the glass temperature (cured and uncured), thermodynamic parameters and degree of cure, reaction rate and cure rate with temperature for both resins. The settlement of kinetic model for the cure rate with temperature was made for both samples, having also been possible to get the equation of reaction rate for *Hexply 913* resin. The results obtained between these equations and data revealed a good agreement.

The results reveal that the resin for autoclave (*Hexply 913*) should be cured in two stages: first, an initial cure with the radome at 90°C and then at 125°C to give a desired pre-shaped and, subsequently, a second cure without radome at one of the alternative temperatures suggested by the manufacturer. This study also refers that *Toolfusion® 1A/1B* system reaches a maximum degree of cure of 11,4% in the initial cure at 65°C and, afterwards, the isothermals scans at 150°C and 190°C increase the level of cross-linking up to 77,3% and 95,4%, respectively.

Keywords: degree of cure; epoxy resin; radome; kinetic; DSC; Málek method; method of least squares

Índice

Agradecimentos	v
Resumo	vii
Abstract.....	ix
Índice	xi
Índice de Figuras	xiii
Índice de Tabelas.....	xv
Lista de Siglas (Lista de Acrónimos)	xvii
Lista de Símbolos.....	xix
1 Introdução.....	1
1.1 Enquadramento e Objectivos	1
1.2 A Empresa	2
1.3 Estruturação da dissertação.....	2
2 Fundamentos Teóricos.....	3
2.1 Processo de cura	3
2.1.1 Descrição	3
2.1.2 Estágios de cura.....	3
2.1.3 Autoclave.....	4
2.1.4 Ciclos de cura.....	5
2.2 Resinas epóxicas.....	6
2.2.1 Descrição	6
2.2.2 Cinética de cura	6
2.3 Caracterização de reacções de cura por DSC	7
3 Estado da Arte	8
4 Materiais e Métodos	11
4.1 Materiais	11
4.1.1 Amostras.....	11
4.1.1.1 <i>Prepreg</i> para moldação em autoclave	11
4.1.1.2 Resina para moldação por infusão.....	11
4.1.2 Equipamentos e recursos	12
4.2 Métodos	13
4.2.1 Procedimentos Experimentais	13
4.2.1.1 Preparação de amostras	13
4.2.1.2 Análise dinâmica	13
4.2.1.3 Análise isotérmica.....	14

4.2.2 Tratamento de resultados DSC.....	14
4.3 Métodos Analíticos	15
4.3.1 Método de <i>Málek</i>	15
4.3.2 Método dos mínimos quadrados	16
5 Resultados e Discussão.....	17
5.1 Caracterização das resinas por DSC	17
5.1.1 Ensaio dinâmico	17
5.1.1.1 Transição vítrea	17
5.1.1.2 Reacção de cura.....	18
5.1.1.3 Grau de cura	20
5.1.1.4 Velocidade de reacção.....	21
5.1.1.5 Taxa de cura com a temperatura.....	21
5.1.2 Ensaio isotérmico	22
5.1.2.1 Reacção de cura.....	22
5.1.2.2 Grau de cura	24
5.1.2.3 Velocidade de reacção.....	25
5.2 Caracterização da cinética de cura.....	27
5.2.1 Determinação dos parâmetros cinéticos de cura	27
5.2.1.1 Método de <i>Málek</i>	27
5.2.1.2 Método dos mínimos quadrados.....	31
5.2.2 Comparação dos dados experimentais com os modelos cinéticos.....	33
5.2.2.1 Resina <i>Hexply</i> 913.....	33
5.2.2.2 Sistema de resina <i>Toolfusion</i> ® 1A/B	35
6 Conclusões e Perspectivas Futuras	37
7 Referências Bibliográficas	39
8 Anexos	41
8.1 Anexo 1.....	41
8.2 Anexo 2.....	41
8.3 Anexo 3.....	43
8.4 Anexo 4.....	44
8.5 Anexo 5.....	45

Índice de Figuras

Figura 1.1: Radome A320 com dimensões da zona defeituosa excedentes ao permitido em reparações sem molde.	1
Figura 2.1: (a) Evolução do grau de cura e (b) velocidade de reacção com o tempo (Adaptado de [12]).	3
Figura 2.2: Representação gráfica dos regimes químico e de difusão para uma cura a 100°C (Adaptado de [15]).	4
Figura 2.3: Esquema representativo de um autoclave industrial (Adaptado de [12]).	5
Figura 2.4: Ciclo de cura em autoclave para componentes compósitos de avião.	5
Figura 2.5: Estrutura molecular de uma resina epóxida DGEBA (Adaptado de [25]).	6
Figura 2.6: Esquema gráfico de uma reacção de: (a) ordem n e (b) autocatalítica ($m, n \neq 0$) (Adaptado de [26]).	6
Figura 2.7: Dependência da velocidade de reacção com a temperatura e o grau de cura (Adaptado de [38]).	7
Figura 4.1: DSC 204 F1 Phoenix [®] utilizado no estudo da cura em resinas epóxidas.	13
Figura 5.1: Termogramas DSC da determinação da temperatura de transição vítrea da resina Hexply 913: (a) para a amostra não curada e (b) para a amostra curada a 10°C/min.	17
Figura 5.2: Termogramas DSC da determinação da temperatura de transição vítrea do sistema de resina Toolfusion [®] 1A/1B: (a) para a amostra não curada e (b) para a amostra curada a 10°C/min.	18
Figura 5.3: Termogramas DSC da reacção de cura para: (a) resina Hexply 913 e (b) Toolfusion [®] 1A/B.	19
Figura 5.4: Grau de cura obtido por ensaios dinâmicos para: (a) resina Hexply 913 e (b) Toolfusion [®] 1A/B.	20
Figura 5.5: Velocidade de reacção obtida por ensaios dinâmicos para: (a) resina Hexply 913 e (b) sistema Toolfusion [®] 1A/B.	21
Figura 5.6: Taxa de cura com a temperatura obtida por ensaios dinâmicos para: (a) resina Hexply 913 e (b) sistema Toolfusion [®] 1A/B.	22
Figura 5.7: Resultados DSC obtidos por via isotérmica para a resina Hexply 913.	23
Figura 5.8: Resultados DSC obtidos por via isotérmica para o sistema de resina Toolfusion [®] 1A/B: (a) cura inicial a 65°C e (b) pós-cura a 150°C e 190°C.	23
Figura 5.9: Grau de cura em função do tempo para as isotérmicas analisadas: (a) resina Hexply 913 e (b) Toolfusion [®] 1A/B.	24
Figura 5.10: Velocidade de reacção em função do tempo para as isotérmicas realizadas relativas à resina Hexply 913.	25
Figura 5.11: Velocidade de reacção em função do tempo para as isotérmicas realizadas relativas ao sistema de resina Toolfusion [®] 1A/B: (a) cura inicial a 65°C e (b) pós-cura a 150°C e 190°C.	26
Figura 5.12: Energia de activação em função do grau de cura obtida pelos métodos de Kissinger, Ozawa-Flynn-Wall e Starink: (a) resina Hexply 913 e (b) Toolfusion [®] 1A/B.	27
Figura 5.13: Função normalizada $y_s(a)$ para a resina Hexply 913.	28
Figura 5.14: Função normalizada $y_s(a)$ para o sistema de resina Toolfusion [®] 1A/B: (a) 1º reacção ($0 < \alpha \leq 0,5$) e (b) 2º reacção ($0,5 < \alpha < 1$).	28
Figura 5.15: Função normalizada $z_s(a)$ para a resina Hexply 913.	29
Figura 5.16: Função normalizada $z_s(a)$ para o sistema de resina Toolfusion [®] 1A/B: (a) 1º reacção ($0 < \alpha \leq 0,5$) e (b) 2º reacção ($0,5 < \alpha < 1$).	29
Figura 5.17: Representação gráfica dos dados $\ln da/dt$ em função de $\ln 1 - \alpha$ para as isotérmicas realizadas no estudo da resina Hexply 913.	31

Figura 5.18: Relação gráfica entre os valores $\ln K$ e o inverso da temperatura para a resina <i>Hexply</i> 913.	32
Figura 5.19: Relação gráfica entre os valores de n e a temperatura para a resina <i>Hexply</i> 913.	32
Figura 5.20: Relação gráfica entre os valores de m e a temperatura para a resina <i>Hexply</i> 913.	33
Figura 5.21: Confronto entre os dados experimentais e os modelos cinéticos derivados do método de <i>Málek</i> para a resina <i>Hexply</i> 913.	33
Figura 5.22: Confronto entre os dados experimentais e os modelos cinéticos derivados do método dos mínimos quadrados para a resina <i>Hexply</i> 913.	34
Figura 5.23: Confronto entre os dados experimentais e o modelo cinético derivado do método de <i>Málek</i> para um grau de cura até 0,5 do sistema de resina <i>Toolfusion</i> ® 1A/B.	35
Figura 5.24: Confronto entre os dados experimentais e o modelo cinético derivado do método de <i>Málek</i> para um grau de cura superior a 0,5 do sistema de resina <i>Toolfusion</i> ® 1A/B.	36
Figura 8.1: Ciclo de cura proposto para a resina <i>HexPly</i> 913 para componentes de espessura superior a 3mm.	41
Figura 8.2: Ficheiro <i>script.m</i> geral executado no <i>MATLAB</i> ®.	43
Figura 8.3: Regressão linear referente ao método de Kissinger para obtenção da energia de activação da resina <i>Hexply</i> 913.	44
Figura 8.4: Regressão linear referente ao método de Kissinger para obtenção da energia de activação do sistema de resina <i>Toolfusion</i> ® 1A/1B: (a) 1º reacção e (b) 2º reacção.	44
Figura 8.5: Análise de <i>Starink</i> para os vários graus de cura: (a) resina <i>Hexply</i> 913 e (b) sistema de resina <i>Toolfusion</i> ® 1A/1B.	45
Figura 8.6: Análise de <i>Ozawa – Flynn - Wall</i> para os vários graus de cura: (a) resina <i>Hexply</i> 913 e (b) sistema de resina <i>Toolfusion</i> ® 1A/1B.	45

Índice de Tabelas

Tabela 4.1: Propriedades gerais do <i>prepreg</i> Vicotex 913/46%/814NT [47]	11
Tabela 4.2: Condições de cura de um único patamar propostas para a resina <i>Hexply</i> 913 [47].....	11
Tabela 4.3: Propriedades gerais do sistema de resina <i>Toolfusion</i> ® 1A/1B [48]	12
Tabela 4.4: Condições dos ciclos de cura propostas para o sistema de resina <i>Toolfusion</i> ® 1A/1B [48].	12
Tabela 4.5: Expressões utilizadas na determinação da energia de activação [11, 30-32, 35, 42, 44]. ..	15
Tabela 5.1: Valores de T_{onset} , T_p , T_{endset} e de $-\Delta H$ para a resina <i>Hexply</i> 913.	19
Tabela 5.2: Valores de T_{onset} , T_{p1} , T_{p2} e T_{endset} e de $-\Delta H$ para o sistema de resina <i>Toolfusion</i> ® 1A/1B.	20
Tabela 5.3: Valores médios da energia de activação para os dois tipos de resinas.	28
Tabela 5.4: Valores de α_M e α_p^∞ dados pelo método de <i>Málek</i> para a resina <i>Hexply</i> 913.	29
Tabela 5.5: Valores de α_M e α_p^∞ dados pelo método de <i>Málek</i> para o sistema de resina <i>Toolfusion</i> ® 1A/B.	30
Tabela 5.6: Valores de n , m e $\ln A$ fornecidos pelo método de <i>Málek</i> para os dois tipos de resina.	30
Tabela 5.7: Parâmetros cinéticos $\ln K$, n e m da resina <i>Hexply</i> 913 fornecidos pela análise em <i>MATLAB</i> ®	31
Tabela 8.1: Composição qualitativa e quantitativa da resina <i>Toolfusion</i> ® 1A [50].	41
Tabela 8.2: Composição qualitativa e quantitativa do agente de cura <i>Toolfusion</i> ® 1B [50].	42
Tabela 8.3: Número de dados extraídos e utilizados na análise em <i>MATLAB</i> ® da resina <i>Hexply</i> 913.	45

Lista de Siglas (Lista de Acrónimos)

A320 – *Airbus 320*

A350 XWB – *Airbus 350 Xtra Wide Body*

CENIMAT – Centro de Investigação de Materiais

CFRP – *Carbon Fiber Reinforced Polymer*

DGEBA – *DiGlycidyl Ether Bisphenol A*

DSC – *Differential Scanning Calorimetry*

Exo – Exotérmica

lnA – Logaritmo neperiano do factor pré-exponencial

lnK – Logaritmo neperiano da constante de velocidade

LSR – *Least Squares Regression*

ME/MA/EQ - Manutenção e Engenharia/ Manutenção de Aviões/Engenharia da Qualidade

Prepreg – Pré-impregnado

TAP – Transportadora Aérea Portuguesa

u.a. – unidades arbitrárias

Lista de Símbolos

A – Factor pré-exponencial
 α – Grau de cura
 α_M – Grau de cura associado ao máximo da função $y_s(\alpha)$
 α_{MM} – Valor médio de α_M
 α_p^∞ – Grau de cura associado ao máximo da função $z_s(\alpha)$
 β – Velocidade de aquecimento
 ΔH – Calor/Entalpia de reacção
 $-\Delta H_o$ – Calor/Entalpia total de reacção em análise dinâmica
 $-\Delta H_{iso}$ – Calor/Entalpia total de reacção em análise isotérmica
 $-\Delta H_{res}$ – Calor/Entalpia total residual após cura inicial
 $d\alpha/dt$ – Velocidade de reacção
 $d\alpha/dT$ – Taxa de cura com a temperatura
 E_a – Energia de activação
 m – Ordem de reacção autocatalítica
 n – Ordem de reacção
 $P_{autoclave}$ – Pressão interior do autoclave
 T – Temperatura absoluta
 T^a – Temperatura
 t – Tempo
 T_{endset} – Temperatura final de reacção
 T_g – Temperatura de transição vítrea (após cura)
 T_{go} – Temperatura de transição vítrea não curada
 T_{hold} – Temperatura de patamar no ciclo de cura em autoclave
 T_{iso} – Temperatura do ensaio isotérmico
 T_{onset} – Temperatura inicial de reacção
 T_p – Temperatura de pico de reacção
 T_{p1} – Temperatura de pico da primeira reacção
 T_{p2} – Temperatura de pico da segunda reacção
 $T_{1/2p}$ – Temperatura a meia-altura do pico de reacção
 $wt\%$ – Percentagem em peso
 $y_s(\alpha)$ – Função normalizada de $y(\alpha)$
 $z_s(\alpha)$ – Função normalizada de $z(\alpha)$

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Objectivos

Nos últimos anos tem-se assistido a um aumento da utilização de componentes compósitos na indústria aeronáutica, assim como o respectivo tamanho e, a acompanhar esta mesma tendência, a complexidade geométrica dos mesmos. Como resultado desta realidade, existe uma maior necessidade de novas ferramentas de reparação [1]. No caso de reparações em áreas de grandes dimensões com complexidade geométrica considerável, o manual do avião recomenda a utilização de um molde compósito que restaure rigorosamente o contorno inicial na zona danificada.

Este trabalho integra-se num projecto do sector ME/MA/EQ da TAP, levado a cabo pelo Eng.º João Silva Carvalho, responsável pelos materiais compósitos e sob a coordenação do Eng.º Pedro Ornelas, coordenador do gabinete de Engenharia de Estruturas e Interiores de Cabine. O projecto tem como finalidade a produção de um molde em compósito destinado a reparações em radomes da frota A320, como se exemplifica na figura 1.1. Em conjugação com o trabalho desenvolvido por Pedro Miguel Beira Jorge¹, relativo às características do molde a construir, o presente estudo pretende encaminhar a escolha relativa ao processo e respectivo ciclo de cura em autoclave que melhor conferem as propriedades finais desejadas.

Existem diversos pressupostos fundamentais do projecto a ter em consideração, tais como; a utilização de um radome isento de defeitos/reparações para conferir a geometria e as dimensões correctas ao molde externo a produzir; a estabilidade das propriedades mecânicas e dieléctricas do radome durante a cura em autoclave nas condições de temperatura e pressão impostas e, por último, as propriedades finais do molde adequadas à temperatura de serviço máxima de 115°C em futuras reparações.

O processo de cura a considerar dependerá dos métodos de moldação passíveis de serem escolhidos pela empresa, isto é, moldação em autoclave ou moldação por infusão de resina. Neste contexto, a escolha do processo de moldação ditará a escolha de uma das resinas epóxicas estudadas e apresentadas na presente dissertação.

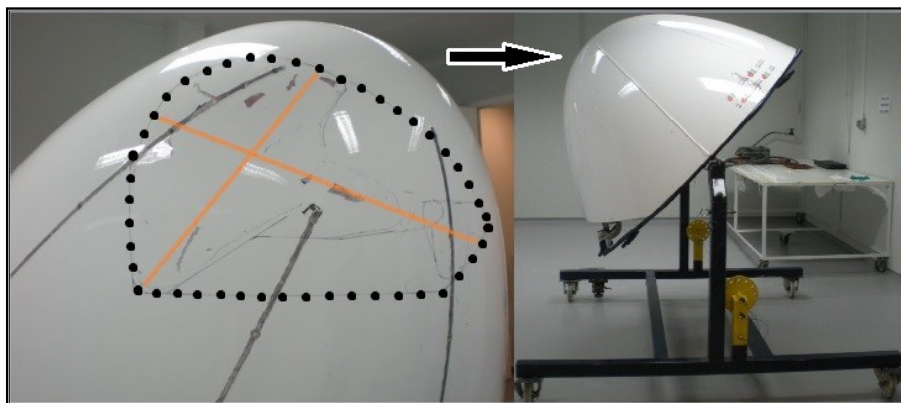


Figura 1.1: Radome A320 com dimensões de defeitos excedentes ao permitido em reparações sem molde.

O presente estudo tem como principal objectivo caracterizar a cinética de cura das resinas epóxicas consideradas e assim depreender sobre a adequabilidade das condições de cura propostas para a construção do molde, tendo como base as recomendações de cada fornecedor.

¹ “Optimização das condições de moldação de materiais compósitos para construção de ferramenta de reparação de defeito em radome de aeronave”, MSc thesis in Materials Engineering, Universidade Nova de Lisboa, 2014

Partindo de análises DSC, pretende-se avaliar o processo de cura bem como determinar o respectivo modelo cinético com o conhecimento dos parâmetros cinéticos (E_a , A , m e n) que melhor se ajustem ao comportamento de cura evidenciado pelas resinas. Por fim, com a descrição da reacção de cura sob determinadas condições procura-se fornecer indicações relevantes quanto aos procedimentos mais correctos a serem tomados na concepção do molde.

1.2 A Empresa

A TAP Portugal, outrora designada como Transportes Aéreos Portugueses, foi fundada em 1945 e tem a sua sede localizada no edifício 25 do Aeroporto da Portela, em Lisboa. A companhia aérea é totalmente controlada pelo Estado Português e constitui uma das empresas pertencentes ao Grupo TAP.

Actualmente, a frota TAP é composta por um total de 71 aeronaves, de entre as quais 16 estão ao serviço da sua companhia regional PGA. A rede da TAP cobre 75 destinos distribuídos por 34 países a nível mundial, sendo a líder na operação entre a Europa e o Brasil [2].

Ao longo destes anos, a TAP tem procurado investir continuamente na inovação e na utilização de novas tecnologias bem como diferenciar-se pela sua eficiência operacional e qualidade de serviço [3].

O trabalho da TAP tem vindo a ter um notório reconhecimento internacional, tendo-lhe sido atribuídos os seguintes prémios e menções com maior destaque; em 2005, Membro da *Star Alliance*; em 2007, 10ª Companhia Aérea Mais Segura do Mundo; entre 2009 e 2012, Companhia Aérea Líder Mundial para a América do Sul pelos *World Travel Awards*; Prémio Planeta Terra IYPE 2010, na categoria Produto Sustentável Mais Inovador pela UNESCO e pela *International Union of Geological Sciences*; entre 2011 e 2013, Melhor Companhia Aérea da Europa pela revista americana “*Global Traveler*” e em 2012, Líder Mundial para África, pelo segundo ano consecutivo [4].

A companhia aérea portuguesa prepara, actualmente, o início da chegada de 12 novos aviões Airbus A350 XWB em 2017. Tal mudança representa um grande salto tecnológico quanto às estruturas primárias, fuselagem e asas, que passam a ser totalmente produzidas em compósitos poliméricos reforçados por fibras de carbono (CFRP) [5]. Desta forma, o aumento da utilização dos materiais compósitos e a consequente necessidade de efectuar reparações constituem assuntos que estão na ordem do dia para a TAP.

1.3 Estruturação da dissertação

Para a organização do conteúdo da presente dissertação, escolheu-se uma estrutura por capítulos. Desta forma, no capítulo 2, é feita uma apresentação dos conceitos teóricos gerais relacionados com o processo de cura e estudo da cinética em resinas epóxicas pela técnica de DSC.

Seguidamente, no capítulo 3, consta o estado da arte onde é feito um resumo de algumas pesquisas relacionadas com a caracterização da cinética de cura em resinas epóxicas por DSC.

O capítulo 4 apresenta os materiais envolvidos, referindo as características das amostras analisadas bem como os equipamentos e procedimentos utilizados. No mesmo capítulo, são ainda apresentados os métodos experimentais e analíticos empregues no tratamento dos resultados.

No capítulo 5 são mostrados os resultados obtidos e o capítulo 6 apresenta as respectivas conclusões.

2 Fundamentos Teóricos

2.1 Processo de cura

2.1.1 Descrição

O processo de cura caracteriza-se pelo aquecimento de uma resina termoendurecível até à temperatura de cura e a sua manutenção por um intervalo de tempo específico de forma a promover o processo de reticulação. Para que este último ocorra, é necessário coexistir juntamente com a resina uma quantidade de agente de cura numa dada proporção, antes do processamento. As resinas podem ser formuladas para curar à temperatura ambiente (entre 15-25°C) ou a temperaturas elevadas (tipicamente 50-250°C) durante intervalos de tempo que vão desde alguns segundos a várias horas ou mesmo dias [6, 7]. Em todos os sistemas termoendurecíveis, o processo de cura é exotérmico e o calor envolvido leva ao aumento da temperatura do material, mesmo nas condições em que não existe aplicação de calor externo [8].

Como resultado da cura, surge uma densa rede de ligações químicas entre as moléculas poliméricas iniciais. Nesta transformação, ocorre a transição de um estado líquido ou semi-sólido para um estado totalmente rígido. A resina ao ficar completamente curada confere propriedades adequadas para serviço desde que não se ultrapasse a temperatura de transição vítrea T_g resultante, isto é, a temperatura à qual a mobilidade das cadeias poliméricas aumenta significativamente. Este parâmetro vai ser dependente do ciclo de cura aplicado, sendo tanto maior quanto maior a temperatura e o tempo de cura impostos. Por norma, esta é superior, em pelo menos 20°C, relativamente à temperatura de serviço, pelo que constitui uma propriedade crucial na selecção da resina [8, 9].

2.1.2 Estágios de cura

A formulação química da resina e a temperatura de cura seleccionadas determinam a taxa de reacção e, consequentemente, o grau de cura obtido no decorrer do processo de reticulação. Este processo desenvolve-se segundo um encadeamento de fenómenos que são comuns a todas os sistemas de resinas termoendurecíveis [10].

Num estágio inicial, a mobilidade dos grupos funcionais que vão assegurar as ligações de reticulação é muito maior levando a que a cinética da reacção de cura seja controlada pela deslocação dos mesmos. À medida que o grau de cura aumenta e se atingem maiores velocidades de cura, regista-se um incremento acentuado das ligações entre a resina e o agente de cura até um ponto máximo [11]. As curvas isotérmicas traçadas na figura 2.1 (a) evidenciam o referido ponto (de inflexão) associado à velocidade de reacção máxima e que o tempo decorrido até ao mesmo será tanto menor quanto maior for a temperatura de cura inicial [12].

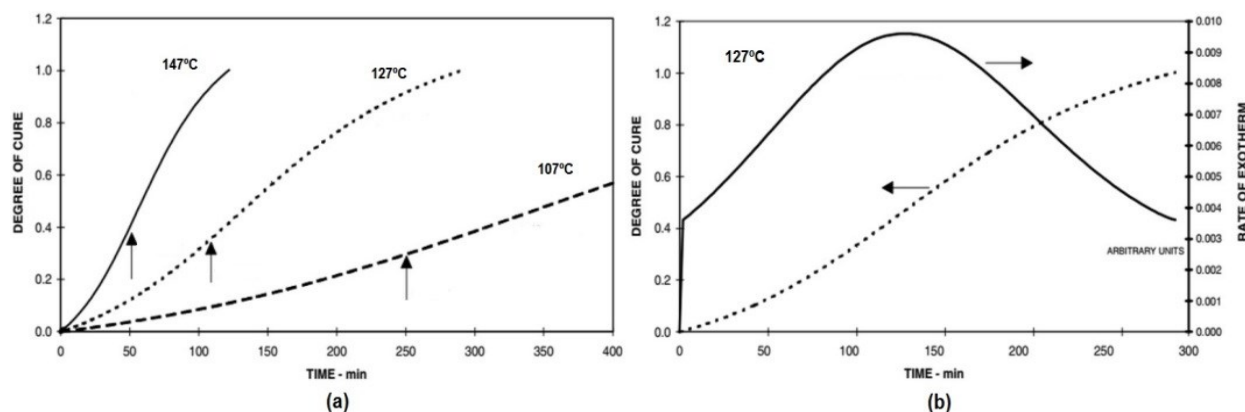


Figura 2.1: (a) Evolução do grau de cura e (b) velocidade de reacção com o tempo (Adaptado de [12]).

Posteriormente com o avançar da cura, o decréscimo do número de ligações disponíveis para a reticulação leva à diminuição da velocidade de reacção, como evidenciado na figura 2.1 (b). Nesta fase, a resina atinge o estado praticamente curado levando a um valor de grau de cura ou conversão máxima muito próximo de 1.

A possibilidade de a reacção de cura cessar antes de estar realmente completa deve-se ao fenómeno de vitrificação. Tal caracteriza-se pelo efeito de uma reticulação isotérmica a uma temperatura mais baixa do que a temperatura de transição vítrea máxima da resina totalmente curada [13, 14]. Como consequência, a cinética de cura deixa de ser maioritariamente controlada pelas reacções químicas para começar a ser regida pelo fenómeno de difusão e o grau de cura final α é inferior à conversão máxima α_{chem} [15]. Na figura 2.2, evidenciam-se os comportamentos gráficos dos dois tipos de controlos cinéticos referidos. A curva a tracejado considera somente o regime químico ao invés da curva a cheio que representa, adicionalmente, o controlo da cinética por difusão no último estágio de cura.

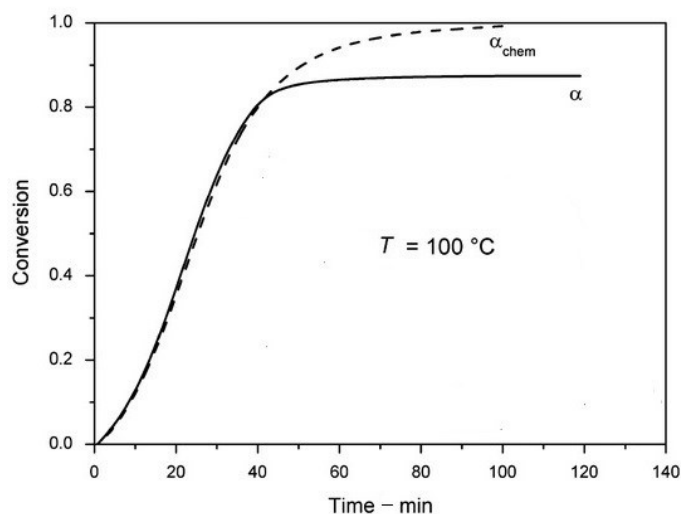


Figura 2.2: Representação gráfica dos regimes químico e de difusão para uma cura a 100°C (Adaptado de [15]).

2.1.3 Autoclave

Um autoclave, esquematizado na figura 2.3, assume-se como sendo um sistema capaz de ser internamente pressurizado com azoto até pressões de 7 bar e independentemente aquecido, até valores da ordem dos 250°C. Em contexto industrial, as suas dimensões vão variáveis, podendo ir de 1 a 4 m de diâmetro e, em alguns casos, com mais de 10 m de comprimento [16].

A pressão e o calor presentes durante o processo de autoclavagem oferecem as condições necessárias para uma boa consolidação do laminado compósito e reacções de cura completas. Este método é frequentemente utilizado na indústria aeronáutica para a cura de componentes com formas complexas e relativamente grandes, produzindo laminados com elevado controlo da espessura e teores de porosidade mínimos [17].

Para evitar o sobreaquecimento da resina e eventual degradação térmica, os ciclos de cura empregues em autoclave requerem velocidades de aquecimento relativamente baixas (1 - 4°C/min⁻¹), o que acrescentando à geração de pressões elevadas, resulta em procedimentos demorados [18].

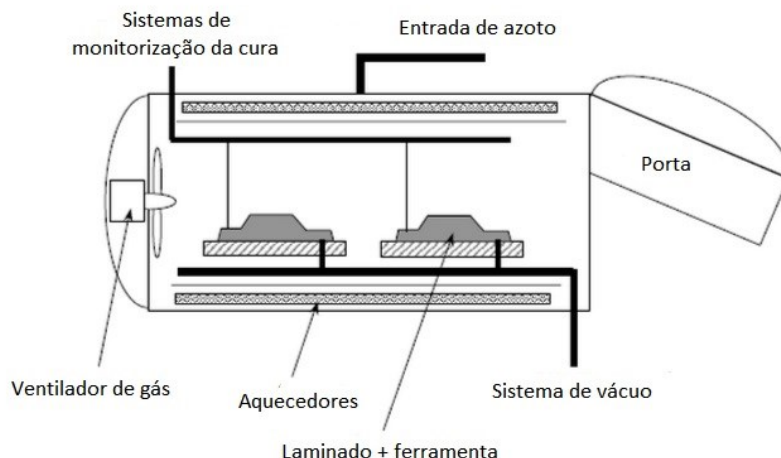


Figura 2.3: Esquema representativo de um autoclave industrial (Adaptado de [12]).

2.1.4 Ciclos de cura

Um ciclo de cura típico em autoclave, mostrado na figura 2.4, é constituído por duas etapas e tem como parâmetros principais; a temperatura, a pressão e o tempo [19].

Na primeira etapa de ciclo, ocorre a aplicação simultânea da pressão de autoclave e do vácuo ao mesmo tempo que a temperatura é incrementada a uma dada velocidade de aquecimento (tipicamente $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$) até um patamar intermédio. Neste estágio, de curta duração, o calor é responsável por diminuir a viscosidade da resina, permitindo que esta flua, molhe as fibras e promova a libertação dos componentes voláteis. Posteriormente, com uma nova rampa de aquecimento até à temperatura final de cura, fixa-se por um tempo suficientemente longo para promover a reacção de cura. Durante esta fase, a temperatura e o tempo levam ao aumento da viscosidade por efeito das reacções de reticulação, permitindo a consolidação adequada das fibras. O processo de arrefecimento é realizado controladamente (ex: $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$), ainda sob pressão de autoclave, até a uma temperatura intermédia ($\sim 60^{\circ}\text{C}$), tal como se evidencia na mesma figura. Numa última fase, a abertura do autoclave e respectiva remoção do componente são feitas após este ter atingido e estabilizado à temperatura ambiente [19, 20].

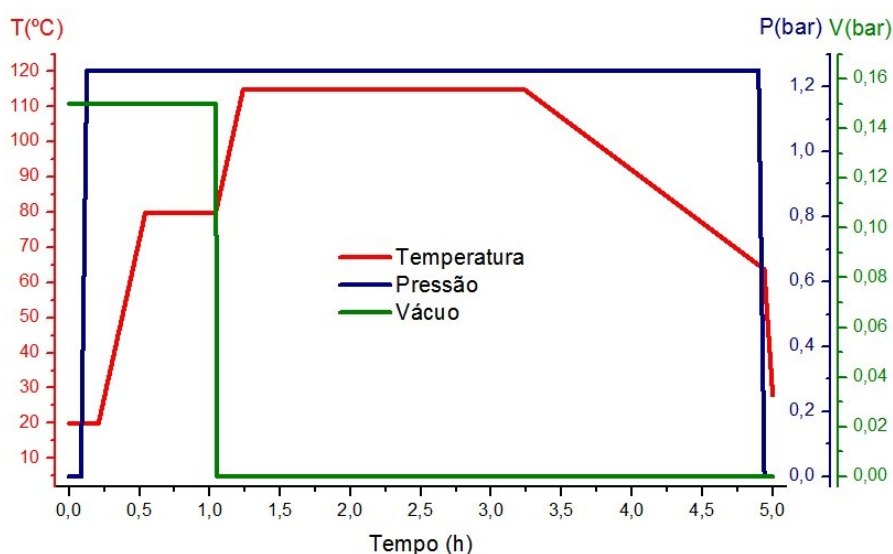


Figura 2.4: Ciclo de cura em autoclave para componentes compósitos de avião.

Um bom ciclo de cura requer uma distribuição de pressão uniforme, contudo, é ainda mais importante a ausência de gradientes de temperatura através do componente [21]. Uma eventual variação da temperatura não depende só do *design* e solicitação do autoclave, sendo também influenciada pela geometria, espessura e propriedades térmicas do componente e molde bem como os consumíveis utilizados (*breather, bleeder, bagging films*, etc.). De forma a atenuar este fenómeno, as baixas velocidades de aquecimento e arrefecimento surgem também como medida de precaução a uma transferência de calor dificultada pela moldação termicamente isolada. Assim sendo, resulta uma maior garantia de homogeneidade das propriedades finais do componente [22].

Existe um intervalo de temperaturas e tempos associados que levam a uma cura final satisfatória e, portanto, vários ciclos de cura possíveis para atingir as mesmas propriedades desejadas. Estes são fornecidos, normalmente, pelos fabricantes de resinas [23].

2.2 Resinas epóxicas

2.2.1 Descrição

As resinas epóxicas constituem os polímeros mais importantes e utilizados como matrizes de compósitos reforçados na indústria aeronáutica [24]. No geral, as resinas que estão comercialmente disponíveis, são obtidas por reacção entre o bisfenol A e a epícloridrina [25]. A estrutura molecular resultante, antes de se tornar termoendurecível, encontra-se representada na figura 2.5.

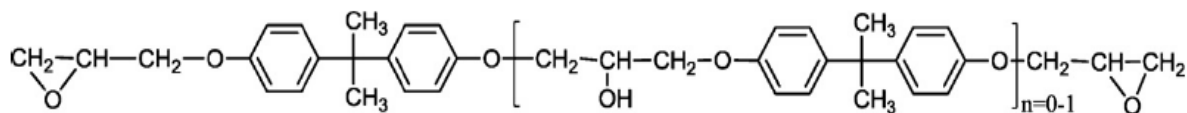


Figura 2.5: Estrutura molecular de uma resina epóxida DGEBA (Adaptado de [25]).

Neste tipo de resinas, as ligações de reticulação são promovidas entre os grupos epóxidos (anel terminal com um átomo de O e dois átomos de C) e, geralmente, os grupos aminas. O processo de reticulação progride até que se “esgotem” praticamente todos os grupos epóxidos na resina, devido à ligação com o(s) átomo(s) de H dos grupos aminas existentes no agente de cura [26].

2.2.2 Cinética de cura

Analisando o comportamento do calor libertado durante a cura isotérmica, é possível caracterizar o tipo de reacção decorrida numa resina epóxida. Na figura 2.6 encontram-se representados graficamente os dois casos mais comuns; a reacção de ordem n cuja velocidade de reacção é máxima para $t=0$ e segue o modelo cinético $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ e, por outro lado, a reacção autocatalítica em que o máximo da velocidade de reacção ocorre geralmente no intervalo de 30 a 40% do tempo total de cura. A introdução do novo parâmetro cinético m resulta na expressão $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \alpha^m$ para a descrição da cinética autocatalítica [27, 28].

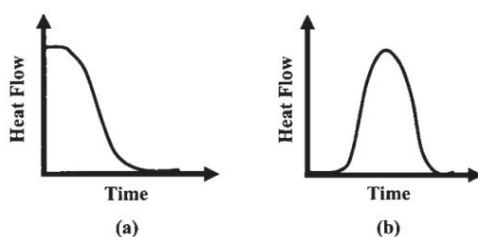


Figura 2.6: Esquema gráfico de uma reacção de: (a) ordem n e (b) autocatalítica ($m, n \neq 0$) (Adaptado de [26]).

2.3 Caracterização de reacções de cura por DSC

A cinética de cura pode ser analisada, recorrendo à técnica de DSC, pela medição do calor gerado durante o processo de reticulação [29]. A entalpia da reacção é monitorizada em função da temperatura e do tempo, obtendo-se curvas caracterizadas pela existência de pico(s) exotérmico(s). O termograma obtido é posteriormente analisado baseando-se no seguinte princípio; a área sob a curva é proporcional ao grau de cura α , sendo este descrito por [30, 31]:

$$\alpha(T, t) = \frac{H(t)}{\Delta H_T}, (0 \leq \alpha \leq 1) \quad (\text{Equação 1})$$

onde ΔH_T corresponde ao calor total da reacção de cura e $H(t)$ é o calor parcial da reacção no tempo t . A extensão de cura $\alpha(T, t)$ é estimada por integração das curvas DSC desde o ponto em que se inicia a cura ($\alpha = 0$) até ao ponto em que a reacção está completa ($\alpha = 1$).

A velocidade de reacção de cura $d\alpha/dt$, como função de estado da temperatura e do grau de cura, está representada na figura 2.7 e pode ser dada genericamente pela expressão [32, 33]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (\text{Equação 2})$$

em que $f(\alpha)$ é o modelo cinético de cura de ordem n ou autocatalítico e $k(T)$ traduz a expressão da constante de velocidade do tipo Arrhenius, que se evidencia abaixo [34, 35] :

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{Equação 3})$$

sendo A o factor pré-exponencial, E_a a energia de activação em J/mol, R a constante dos gases de valor 8,314 J/Kmol e T a temperatura absoluta.

O estudo da dependência da taxa de cura para determinação da expressão de cinética de cura pode ser efectuado segundo dois tipos de análises DSC; a análise dinâmica, em que fazendo o aquecimento a uma velocidade constante, existe uma variação simultânea da taxa de cura com as suas funções de estado ou a análise isotérmica (menos complexa), com a reacção a ser descrita apenas ao longo do tempo [36]. Os métodos analíticos mais utilizados para tratamento dos dados dinâmicos e isotérmicos em resinas epóxicas são: o de Málek e o dos mínimos quadrados, respectivamente [37].

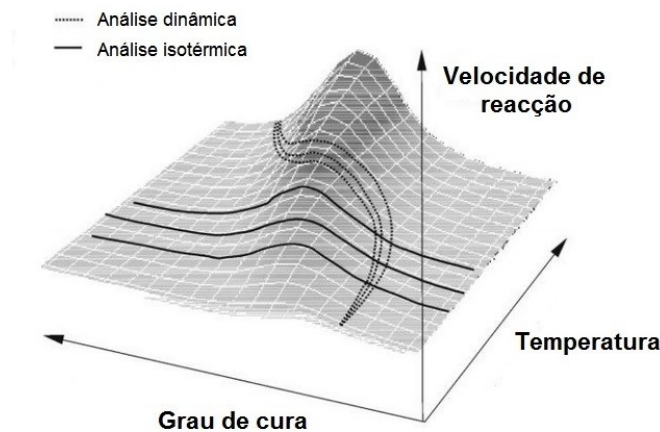


Figura 2.7: Dependência da velocidade de reacção com a temperatura e o grau de cura (Adaptado de [38]).

3 Estado da Arte

A caracterização da reacção de cura e monitorização do processo de cura em resinas termoendurecíveis têm sido cada vez mais objecto de estudo por diversos métodos ao longo dos últimos anos. Estes métodos, de entre os quais a calorimetria diferencial de varrimento (DSC), não são geralmente praticados para uma monitorização de cura *in situ* porque são realizados apenas em laboratórios sob condições ideais. Todavia, estes métodos conseguem fornecer informações importantes para aplicação em componentes compósitos. Essas podem ser; temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura *onset* da cura (T_{onset}), calor total da reacção, velocidade de reacção máxima e grau de cura máximo característicos de um dado tipo de resina [39].

Neste trabalho pretende-se avaliar e caracterizar o comportamento cinético de cura de dois tipos de resinas epóxicas, destinadas a processos de moldação diferentes. Nos últimos anos têm sido feitos vários estudos no campo das resinas epóxicas, para aplicações em várias áreas, de entre as quais a indústria aeronáutica. De seguida, são referidos alguns desses estudos.

Estudos de 2002, realizados por Rosu e colaboradores, evidenciaram que a cinética de cura de resinas epóxicas bisfenólica A (DGEBA) e à base de hidroquinona (DGEHQ) em presença do agente de cura trietilenotetramina (TETA) pode ser adequadamente estudada pelo método de *Málek*. Após a análise dos resultados dinâmicos DSC obtidos às velocidades de 5, 10 e 20 °C/min, foi encontrado o modelo autocatalítico de dois parâmetros (m, n) para descrever o comportamento de cada um dos sistemas de resina referidos. Posteriormente, foi feito o confronto entre os mesmos e os dados experimentais que revelaram ser coerentes. Para o sistema DGEBA/TETA preparado na proporção de 10:7,5, o valor da energia de activação utilizado na construção do modelo cinético foi de 69,5 KJ/mol enquanto que os parâmetros cinéticos $\ln A$, m e n tomaram os valores 17,95 min⁻¹, 0,03 e 1,76, respectivamente [40].

Em 2012, Cheng Li e colaboradores defendem que a mistura de resinas epóxicas bisfenólicas A (DGEBA) com um agente de cura formulado à base de aminas (SFA) pode ser estudada segundo o método dinâmico DSC e analisado pelo método de *Málek*. Para tal, foram utilizadas as velocidades de aquecimento de 5, 10, 15 e 20°C e confrontados os resultados experimentais com os teóricos. Os valores médios dos parâmetros cinéticos $\ln A$, m e n foram 15,95 min⁻¹, 0,43 e 1,37, segundo a mesma ordem. Relativamente à energia de activação, a variação decrescente com o grau de cura no intervalo [50-58 KJ/mol] mostrou estar em concordância com o intervalo estipulado para sistemas de polimerização epóxido-amina (50 a 70 KJ/mol). Os autores deste estudo referem-se também à abertura do anel epóxido pelo ataque da amina como o factor maioritariamente responsável pelo desenvolvimento de todo o fluxo de calor exotérmico. Por comparação com outros valores da literatura para a velocidade de 5°C/min, constataram que o endurecedor reactivo utilizado levou ao decréscimo da temperatura de pico (T_p) em 20°C, sugerindo assim uma elevada flexibilidade das cadeias moleculares do mesmo composto [41].

Nesse mesmo ano, Jin Zhang e colaboradores, decidiram investigar a cinética de cura da resina epóxida DGEBA quando misturada com o endurecedor 4,4'-metilenodianilina (MDA) e com carboximetilcelulose (CMC) por ambos os métodos analíticos: *Málek* e LSR. O estudo, na proporção de 100:25:3, foi levado a cabo segundo as velocidades de 5, 10, 15 e 20°C/min em modo dinâmico DSC. O modelo autocatalítico determinado, em ambos os casos, correspondeu aos valores experimentais. O método LSR mostrou ser mais vantajoso pelo facto de se extrair simultaneamente todos os seguintes parâmetros cinéticos; $E_a = 45,9$ KJ/mol, $\ln A = 12,4$ min⁻¹, $m = 0,64$ e $n = 1,26$. Por outro lado, o método de *Málek* considerou primeiramente o valor de 47,9 KJ/mol para a energia de activação e, posteriormente, valores para $\ln A$, m e n de 13,03 min⁻¹, 0,71 e 1,31, respectivamente [42].

Em 2013, investigadores analisaram a cinética de cura do filme de resina epóxida de base MDA (M18-1) da fabricante *Hexcel* utilizando um modelo químico-reológico para uma correcta

descrição. A equação de reacção autocatalítica foi construída tendo como base os ensaios DSC, partindo de resultados de ensaios isotérmicos às temperaturas de 130°C, 150°C, 170°C, 190°C, 210°C e 230°C. A determinação dos parâmetros cinéticos necessária à construção da respectiva equação foi conseguida por análise com o método analítico dos mínimos quadrados, utilizando o *software* MATLAB. Desta última, constatou-se que ambos os parâmetros m e n apresentaram uma diminuição linear dos seus valores com a temperatura, ao invés da constante de velocidade $\ln K$ que respeitou o comportamento típico de Arrhenius [43].

Outros trabalhos de 2013, da autoria de Ricky Hardis e colaboradores, foram realizados com o intuito de estudar um sistema de resina epóxida para produção de componentes compósitos de elevada *performance*. O referido sistema baseia-se em resina epóxida DGEBA conjuntamente com amina alifática modificada como agente de cura. A cinética de cura foi caracterizada pela técnica DSC recorrendo aos métodos dinâmico e isotérmico. O modelo que melhor descreveu o comportamento de cura da resina epóxida foi obtido a partir de dados dinâmicos. Estes foram adquiridos utilizando velocidades de aquecimento de 2, 5, 10, 15 e 20°C/min, sendo que os métodos de Kissinger e Ozawa-Flynn-Wall resultaram em valores de energia de activação médios de 52,37 KJ/mol e 50,58 KJ/mol. Os parâmetros cinéticos $\log A$, m e n resultaram em valores de 4,82 s⁻¹, 0,39 e 1,89, respectivamente. Com este estudo, os resultados isotérmicos a 60°C, 80°C e 100°C foram confrontados com outros da mesma natureza fornecidos por Espectroscopia de Raman e análise dieléctrica (DEA) a fim de avaliar a respectiva utilização para monitorização *in situ* da cura em compósitos de grandes dimensões [44].

Ainda no ano de 2013, foi estudada a reacção de cura de um *prepreg* de resina epóxida/fibra de vidro através da análise de dados dinâmicos e isotérmicos segundo um modelo isoconversional. As amostras do *prepreg* foram utilizadas tal como fornecidas, não tendo sido retiradas as fibras de vidro ao sistema epóxido DGEBA com agente de cura dicianidamida (DICY). Os termogramas foram obtidos segundo as velocidades de 2,5, 3,5, 4,5 e 5°C/min e as isotérmicas ensaiadas às temperaturas de 110°C, 114°C, 118°C e 122°C. Por confronto com os dados experimentais, o referido modelo, utilizado na avaliação da relação dos parâmetros cinéticos com o grau de cura, revelou ter um grau de concordância satisfatório dentro e fora das regiões de temperatura testadas [45].

Em 2014, Lanjun Xia e colaboradores apresentaram um trabalho relativo à cinética de cura em adesivos epóxidos de cura a baixas temperaturas. O estudo foi levado a cabo pelos métodos dinâmico e isotérmico, tendo sido determinados os modelos autocatalíticos descritivos e ajustados aos dados dinâmicos como isotérmicos. Os valores de entalpia total representativos da cura completa evidenciaram um ligeiro aumento dos mesmos com a velocidade de aquecimento, sendo o desvio máximo de 3,4% relativamente à média. No tratamento da análise dinâmica, realizada às velocidades de 5, 10, 12,5, 15 e 20°C/min, resultaram os valores de 58,45 KJ/mol para a energia de activação, 19,28 min⁻¹ para $\ln A$, 0,18 para a ordem de reacção m e 2,19 para o parâmetro n . Por outro lado, os resultados do modelo autocatalítico isotérmico, construído com base nos dados das curas a 10°C, 15°C, 25°C, 35°C, 45°C, 60°C e 80°C, apontaram para um valor de energia de activação de 56,86 KJ/mol e de 15,02 min⁻¹ para $\ln A$. A dependência das ordens de reacção m e n com as temperaturas estudadas foi definida segunda uma relação linear, tendo as ordens m e n variado proporcionalmente entre 0,17 e 0,56 e entre 1,62 e 2,94, respectivamente [46].

Neste trabalho procedeu-se ao confronto entre dois tipos de resinas epóxidas, sendo um dos sistemas de resina proveniente de um *prepreg* para moldação em autoclave e o outro destinado ao processo de infusão de resina. Teve-se como objectivo a descrição da cinética de cura de ambas as amostras pelas técnicas dinâmicas e isotérmicas DSC e, associadamente, pelos métodos analíticos de *Málek* e LSR. O sistema de resina *Hexply 913* para moldação em autoclave foi separado do *prepreg* de fibra de carbono na análise DSC, impossibilitando a afectação dos resultados pela presença das fibras cerâmicas. No caso do sistema *Hexply 913*, os termogramas DSC foram obtidos segundo as

velocidades de 1, 2,5, 3, 4 e 10°C/min, tendo-se efectuado ensaios isotérmicos às temperaturas de 110°C, 115°C, 120°C,125°C, 140°C, 150°C e 160°C. O sistema de resina *Toolfusion*® 1A/B foi estudado com taxas de aquecimento de 1, 2,5, 5, 10 e 15°C/min e com as isotérmicas de 65°C, 150°C e 190°C.

4 Materiais e Métodos

4.1 Materiais

4.1.1 Amostras

4.1.1.1 *Prepreg* para moldação em autoclave

Devido à sua disponibilidade em *stock* justificada pela ampla utilização em componentes compósitos do avião, seleccionou-se o *prepreg* Vicotex 913/46%/814NT como material a avaliar para a hipótese da construção do molde pelo processo de moldação em autoclave. Este material compósito é constituído por fibra de carbono numa fracção de 54 wt% e por uma resina epóxida *HexPly 913* de composição química não revelada.

O *prepreg* foi adquirido para análise dentro do prazo de validade definido e, após levantamento, foram mantidas as condições de refrigeração exigidas. A tabela 4.1 resume algumas das propriedades do *prepreg* referido.

Tabela 4.1: Propriedades gerais do *prepreg* Vicotex 913/46%/814NT [47] .

Tg após cura (°C)	<i>Shelf Life</i> (a -18°C) ²	<i>Out Life</i> (a 22°C) ³
150	12 meses	30 dias

Para a execução do processo de cura em componentes até 3 mm de espessura, a fabricante *Hexcel* sugere um ciclo de cura *standard* com apenas um patamar assim como três ciclos de cura alternativos para maiores temperaturas, cujas condições estão resumidas na tabela 4.2. Contudo, a fim de prevenir uma cura altamente exotérmica, os componentes de maior espessura devem utilizar um patamar intermédio, durante o aquecimento, à temperatura de 90°C durante 30 minutos. O ciclo de cura completo fornecido pela fabricante pode ser consultado no anexo 1.

Tabela 4.2: Condições de cura de um único patamar propostas para a resina *Hexply 913* [47].

	Tipo	T _{hold} (°C)	Tempo (min)	P _{autoclave} (bar)	β (°C/min)
Ciclos de cura	<i>standard</i>	125	60	7	2 - 8
	alternativo 1	140	40		
	alternativo 2	150	20		
	alternativo 3	160	10		

4.1.1.2 Resina para moldação por infusão

O processo de moldação por infusão pressupõe a utilização de um sistema de resina (resina e endurecedor) disponibilizado separadamente das fibras e com propriedades de viscosidade adequadas às condições de processamento. Para tal, considera-se o sistema epóxido *Toolfusion® 1A/1B* comercializado pela empresa *Airtech* como o segundo objecto de estudo para a matriz do laminado compósito a construir.

A resina *Toolfusion® 1A* é, maioritariamente, formulada à base de resina epóxida do tipo bisfenólica e o agente de cura associado *Toolfusion® 1B* é constituído quimicamente por uma mistura de diferentes aminas. A identificação dos componentes presentes na resina e no agente de cura encontra-se no anexo 2 e a tabela 4.3 fornece as características mais relevantes do referido sistema.

^{2,3} Tempo máximo de armazenamento à respectiva temperatura

Tabela 4.3: Propriedades gerais do sistema de resina *Toolfusion*® 1A/1B [48] .

Razão mistura⁴ (A:B)	Pot Life⁵ (min)	T_{serviço} (°C)	Shelf Life⁶ (a 22°C)
100:20	75	190	12 meses

O processo de cura recomendado pela *Airtech* subdivide-se em duas fases. Numa cura inicial, existe a opção de se deixar o laminado sob vácuo a curar à temperatura ambiente até ter gelificado (o que pode levar entre 1-2 dias) ou então de ser colocado numa estufa a uma temperatura não muito elevada (65°C) para acelerar o processo. Posteriormente, o ciclo de pós-cura segue um conjunto de 5 patamares a temperaturas sucessivamente maiores com uma duração igual de 2 horas. Os parâmetros de aplicação da cura inicial e pós-cura sugeridos encontram-se referidos na tabela 4.4.

Tabela 4.4: Condições dos ciclos de cura propostas para o sistema de resina *Toolfusion*® 1A/1B [48].

	Opção/Patamar	T(°C)	Tempo (h)	Local de cura
Cura inicial	A	20	>24	Oficina
	B	60-65	8-10	Estufa
Ciclo de Pós-cura	1	93	2	Autoclave
	2	121	2	
	3	149	2	
	4	177	2	
	5	191	2	

4.1.2 Equipamentos e recursos

A cura das resinas epóxicas foi analisada segundo a técnica de calorimetria diferencial de varrimento com o equipamento DSC 204 *F1 Phoenix*® da marca NETZSCH. Os ensaios foram realizados sob uma atmosfera controlada com azoto líquido num fluxo de 20 mL/min, sendo a recolha dos dados feita com velocidades de aquisição de 7,5 pontos/°C e 150 pontos/min. O suporte e isolamento das amostras foram conferidos com cadinhos e tampas de alumínio de diâmetro 6 mm. A balança analítica *Sartorius M-Power* garantiu a adequada pesagem das amostras e a prensa manual NETZSCH a selagem necessária para uma correcta preparação das mesmas.

O *software* para medição *DSC 204F1 Phoenix* permitiu configurar assim como monitorizar em tempo real os ensaios experimentais enquanto que o *software* NETZSCH *Proteus Thermal Analysis* assegurou a posterior análise dos termogramas obtidos. Na figura 4.1 está representado o equipamento utilizado, onde se evidencia a fornalha e as respectivas tampas para isolamento do cadinho de referência (colocado à esquerda) e do cadinho da amostra (colocado à direita).

⁴ Razão de mistura dada por peso

⁵ Referente a uma massa de 100g a 22°C

⁶ Contabilizado a partir do momento da entrega e quando devidamente armazenado a 22°C

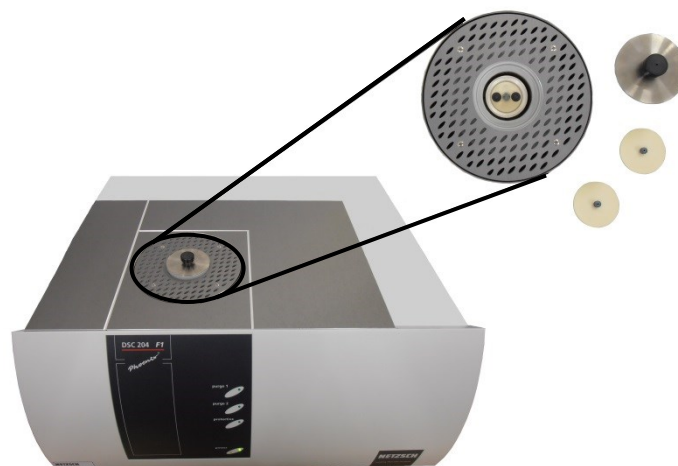


Figura 4.1: DSC 204 F1 Phoenix[®] utilizado no estudo da cura em resinas epóxicas.

4.2 Métodos

4.2.1 Procedimentos Experimentais

4.2.1.1 Preparação de amostras

As amostras de resina *Hexply* 913 foram extraídas directamente do bordo do *prepreg* Vicotex com o auxílio de uma pinça e devidamente cortadas em porções de tamanho adequado à massa pretendida. Na preparação de amostras do sistema *Toolfusion*[®] 1A/B, formulou-se previamente a mistura necessária na proporção recomendada de A:B = 100:20 e procedeu-se a uma mistura à temperatura ambiente, com uma espátula, durante 10 minutos [40]. Em ambos os casos, a massa de amostra colocada nos cadinhos foi de 8 a 9 mg [39, 49]. Todas as amostras provenientes do *prepreg* estiveram sob refrigeração a -18°C até ao momento da sua utilização. Por outro lado, na preparação da mistura do sistema *Toolfusion*[®] 1A/B, teve-se em consideração o tempo limite de 75 min (*Pot Life*) para uma correcta obtenção dos resultados DSC.

4.2.1.2 Análise dinâmica

Os termogramas representativos de uma cura completa das resinas foram programados de acordo com as seguintes etapas [11, 24, 45, 46];

- 1º Período inicial de estabilização das amostras a 25°C durante 15 min de modo a “zerar” a *baseline*;
- 2º Arrefecimento até -50°C à taxa de 10°C/min com introdução de fluxo de azoto de 20 mL/min;
- 3º Estabilização a -50°C durante 10 minutos (para conferir o estado totalmente amorfo à resina);
- 4º Aquecimento até 250°C à velocidade de 10°C/min de forma a determinar previamente a T_g da amostra não-curada e posteriormente promover a cura total da resina;
- 5º Arrefecimento a 20°C/min até à temperatura ambiente;
- 6º Para uma análise posterior à cura, após 10 min a 25°C, efectuou-se um segundo aquecimento à velocidade de 10°C/min até 300°C, seguido de novo arrefecimento a 20°C/min.
- 7º Repetiram-se os passos de 1 a 5 para as velocidades de aquecimento de 1, 2,5, 3 e 4°C/min, no caso da resina *Hexply* 913, e de 1, 2,5, 5 e 15°C/min para estudar o sistema de resina *Toolfusion*[®] 1A/B.

De forma a situar o processo de cura e a projectar uma análise isotérmica adequada para a resina *Hexply 913*, analisaram-se os valores de T_{onset} e $T_{1/2p}$ para as velocidades de aquecimento de 1, 2.5 e 3 °C/min⁶. A partir dos mesmos, foi definido um intervalo de temperaturas correspondente a $[(T_{onset} - 10^{\circ}\text{C})_{1^{\circ}\text{C/min}}; (T_{1/2p})_{3^{\circ}\text{C/min}}]$ [36] para a selecção de quatro temperaturas (T_1 , T_2 , T_3 e T_4) a utilizar na análise isotérmica e posterior estudo da cinética de cura.

4.2.1.3 Análise isotérmica

A análise isotérmica DSC do processo de cura foi efectuada segundo a seguinte ordenação [15, 33, 34, 36, 44]:

- 1° Período inicial de estabilização a 25°C durante 15 min de modo a “zerar” a *baseline*;
- 2° Aquecimento até T_1 à velocidade de 30°C/min⁷;
- 3° Manutenção do processo de cura à temperatura T_1 durante o tempo necessário até à finalização do mesmo e estabilização da *baseline*;
- 4° Arrefecimento até -50°C a 10°C/min com fluxo de azoto à taxa de 20 mL/min;
- 5° Estabilização a -50°C durante 10 minutos;
- 6° Aquecimento à velocidade de 10°C/min até 300°C para uma análise do calor residual⁸;
- 7° Finalização do ensaio com um arrefecimento até à temperatura ambiente a 20°C/min;
- 8° Repetição das etapas anteriores para os ensaios às temperaturas T_2 , T_3 e T_4 .

De forma a analisar a evolução do processo de cura segundo as temperaturas indicadas nos ciclos de cura alternativos (140°C, 150°C e 160°C) para a resina *Hexply 913*, foram efectuados os respectivos ensaios isotérmicos. O procedimento utilizado foi semelhante ao acima descrito, terminando os ensaios com o arrefecimento até à T_{amb} .

Para o sistema de resina *Toolfusion*® 1A/B, o procedimento foi semelhante, contudo, analisado apenas para três isotérmicas (uma conducente a uma cura inicial e duas de pós-cura).

4.2.2 Tratamento de resultados DSC

Os valores da entalpia de reacção para as diferentes velocidades de aquecimento foram obtidos utilizando uma *baseline sigmoidal* e recorrendo ao *software* NETZSCH *Proteus Thermal Analysis*. Na análise dos picos exotérmicos, foram também extraídos os valores relativos à temperatura inicial T_{onset} , de pico T_p e final da reacção T_{endset} . A análise do grau de cura em função da temperatura, para cada termograma, foi feita segundo folhas de cálculo *Excel*. Esta última baseou-se na equação 1, em que o valor ΔH_T corresponde ao valor obtido da respectiva velocidade de aquecimento. Posteriormente, procedeu-se à derivação do grau de cura com a temperatura e o tempo, obtendo-se assim o comportamento da taxa de reacção com a temperatura da/dT e da velocidade de reacção da/dt , respectivamente.

A segunda parte da análise, referente aos resultados isotérmicos, foi igualmente conduzida segundo o mesmo princípio da equação 1, ainda que com os seguintes pressupostos [33, 44];

- O valor ΔH_T de cada isotérmica corresponde à média dos valores obtidos da análise dinâmica;
- O denominador da equação 1 incorpora a parcela da entalpia residual na pós-cura ΔH_{res} .

O comportamento da velocidade de reacção da/dt foi estudado novamente a partir da derivação do grau de cura com o tempo.

⁷ Para colocação da amostra a uma análise DSC isotérmica no menor tempo possível.

⁸ Pós-cura dinâmica para quantificar o que não ficou curado no ensaio isotérmico anterior.

4.3 Métodos Analíticos

4.3.1 Método de Málek

Este método permite uma análise completa de resultados DSC dinâmicos, sendo um dos mais utilizados no estudo cinético de resinas epóxicas. Na sua análise, em primeiro lugar, faz-se a definição de duas funções características, $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$. As funções são definidas como [32, 35, 37, 40, 41]:

$$y(\alpha) = \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) \beta \exp(x) \quad (\text{Equação 4})$$

$$z(\alpha) = \pi(x) \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) T \quad (\text{Equação 5})$$

em que x corresponde a $\frac{E_a}{RT}$, β à velocidade de aquecimento, $\frac{d\alpha}{dT}$ é a taxa de reacção com a temperatura T e $\pi(x)$ é uma função da temperatura de quarta ordem:

$$\pi(x) = \frac{x^3 + 18x^2 + 88x + 96}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \quad (\text{Equação 6})$$

De modo a definir a variável x , o método obriga à determinação prévia da energia de activação E_a . Esta pode ser efectuada quer através do método de *Kissinger* quer através de métodos isoconversionais⁹, como o de *Starink* ou *Ozawa*. Na tabela 4.5 constam as respectivas expressões de regressão linear para o cálculo deste parâmetro cinético.

Tabela 4.5: Expressões utilizadas na determinação da energia de activação [11, 30-32, 35, 42, 44].

Método	Expressão
<i>Kissinger</i> ¹⁰	$\ln \left(\frac{\beta}{T_p^2} \right) = \ln \left(\frac{AR}{E_a} \right) - \frac{E_a}{RT_p}$
<i>Starink</i> ¹¹	$-\ln \frac{\beta}{T_i^{1,92}} = 1,0008 \frac{E_a}{RT_i} + C$
<i>Ozawa</i> ¹²	$\log(\beta) = \frac{-0,4567E_a}{RT_i} + C$

As funções normalizadas de $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$, designadas por $y_s(\alpha)$ e $z_s(\alpha)$ respectivamente, exibem os seus respectivos máximos para α_M e α_p^∞ . Os valores destes dois últimos confirmarão a validade do modelo cinético autocatalítico $f(\alpha) = \alpha^m(1 - \alpha)^n$ para descrever o processo de cura se a seguinte condição se verificar: $0 < \alpha_M < \alpha_p^\infty$. Caso o modelo seja válido, a razão entre as ordens de reacção m e n é dada pela seguinte equação:

$$p = \frac{m}{n} = \frac{\alpha_{Mm}}{1 - \alpha_{Mm}} \quad (\text{Equação 7})$$

⁹ Métodos utilizados para analisar a variação da energia de activação com o grau de cura.

¹⁰ Cálculo efectuado a partir da temperatura pico T_p de cada velocidade de aquecimento.

^{11,12} Cálculos efectuados a partir da temperatura a um dado grau de cura T_i para cada velocidade de aquecimento.

Onde α_{M_m} corresponde à média dos valores α_M para as várias velocidades de aquecimento. Os parâmetros cinéticos n e $\ln A$ são obtidos posteriormente a partir do declive e ordenada na origem do gráfico $\ln\left(\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)\beta \exp(x)\right)$ em função de $\ln[\alpha^p(1-\alpha)]$, respeitante ao modelo cinético autocatalítico descrito abaixo por:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \alpha^m (1-\alpha)^n \quad (\text{Equação 8})$$

4.3.2 Método dos mínimos quadrados

O método dos mínimos quadrados, adequado para resultados de análises DSC isotérmicas, pode ser utilizado para encontrar directamente os parâmetros cinéticos A , E_a , m e n que melhor se ajustam a um conjunto de dados. Considerando o modelo cinético autocatalítico $f(\alpha) = (1-\alpha)^n \alpha^m$ na equação 2, o conhecimento dos parâmetros cinéticos pode ser obtido por transformação dos dados no gráfico $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ em função de $\ln(1-\alpha)$ de forma a seguir a seguinte expressão de cinética de cura linearizada [42]:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln k + n \ln(1-\alpha) + m \ln(\alpha) \quad (\text{Equação 9})$$

A partir do gráfico para cada isotérmica, os dados que sigam a relação linear anterior são posteriormente analisados tendo por base a resolução da seguinte equação linear com matrizes [37]:

$$AX = B \quad (\text{Equação 10})$$

em que as matrizes A e B são dadas, genericamente, por:

$$A = \begin{bmatrix} 1 & \ln(1-\alpha)_1 & \ln(\alpha)_1 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & \ln(1-\alpha)_n & \ln(\alpha)_n \end{bmatrix} \quad B = \begin{bmatrix} \ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_1 \\ \vdots \\ \ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_n \end{bmatrix} \quad (\text{Equações 11 e 12})$$

e o vector solução X é obtido segundo a seguinte operação matricial, resultando em:

$$X = (A^T A)^{-1} A^T B = \begin{bmatrix} \ln k \\ n \\ m \end{bmatrix} \quad (\text{Equação 13})$$

A determinação analítica dos parâmetros cinéticos $\ln k$, m e n [43] pode ser feita recorrendo ao programa de cálculo numérico *MATLAB*[®]. Tendo como base um *scrip* geral para cada isotérmica, os valores de $\ln k$ para as isotérmicas efectuadas podem ser linearizados segundo a equação de Arrhenius. Desta última, por análise da ordenada na origem e o declive da recta, extrai-se o factor pré-exponencial A e a energia de activação E_a , respectivamente. A dependência das ordens de reacção m e n com a temperatura, para os ensaios isotérmicos realizados, pode também ser conhecida.

5 Resultados e Discussão

Como já foi referido, o processo de cura das resinas foi analisado segundo os métodos dinâmico e isotérmico. Para efeitos de determinação do modelo de cinética de cura, o estudo completo pelos dois métodos apenas foi possível para a resina *Hexply* 913.

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos tanto para a resina epóxida *Hexply* 913 presente no *preg* como para o sistema de resina *Toolfusion*® 1A/1B destinado ao processo de infusão.

5.1 Caracterização das resinas por DSC

5.1.1 Ensaios dinâmicos

De modo a situar a gama de temperaturas para as quais a reacção de cura das resinas ocorre bem como conduzir todo o estudo da cinética de cura das mesmas, torna-se primordial atender aos resultados obtidos pelos ensaios dinâmicos. Os tópicos seguintes referem-se aos resultados obtidos, directa e indirectamente, a partir da análise dos termogramas DSC.

5.1.1.1 Transição vítrea

Por análise do termograma DSC presente na figura 5.1 (a), observa-se que a transição vítrea da resina *Hexply* 913 não curada ocorreu num intervalo de temperaturas bem restrito e aproximadamente semelhante para as várias velocidades de aquecimento utilizadas. Os respectivos valores médios da temperatura de transição vítrea oscilaram entre $-9,2^{\circ}\text{C}$ e $-2,6^{\circ}\text{C}$, da velocidade de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, respectivamente. Após uma cura completa promovida por um aquecimento a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 250°C , um novo ensaio à mesma velocidade (figura 5.1 (b)) permitiu verificar que a resina *Hexply* 913 apresenta uma degradação térmica em redor dos 150°C , visível no termograma após ampliação da curva. O resultado obtido está de acordo com a indicação dada pela fabricante *Hexcel* (referida na tabela 4.1).

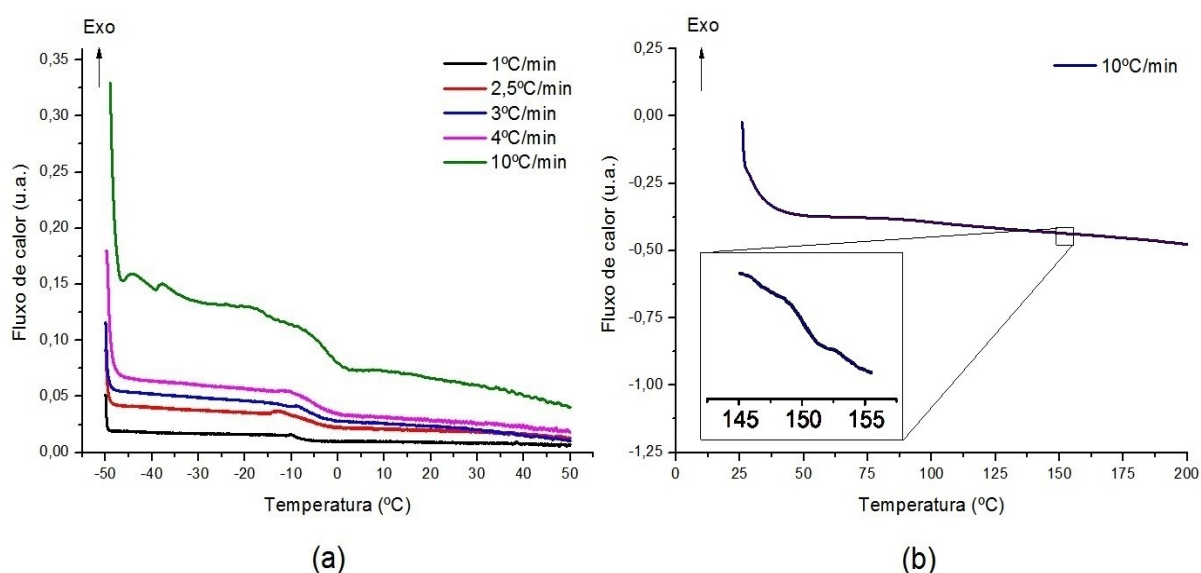


Figura 5.1: Termogramas DSC da determinação da temperatura de transição vítrea da resina *Hexply* 913: (a) para a amostra não curada e (b) para a amostra curada a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

O mesmo tipo de análise foi efectuado para o sistema de resina *Toolfusion*® 1A/1B, estando esta evidenciada na figura 5.2 (a). Partindo de -50°C, o aquecimento da resina no estado não curado ficou registado pelo surgimento de duas zonas de transição vítrea, tendo a primeira surgido a temperaturas baixas num intervalo com valor médio compreendido entre -40°C a -32,7°C. O registo do segundo degrau característico da transição vítrea ocorreu entre -8,5°C e 28°C, na idêntica situação da menor para a maior velocidade de aquecimento. O duplo registo da transição vítrea leva à coerência dos resultados, uma vez que na amostra preparada se encontravam misturados dois componentes: a resina *Toolfusion*® 1A e o agente de cura *Toolfusion*® 1B.

Após a promoção de uma cura total do mesmo sistema de resina, um novo ensaio dinâmico a 10°C/min levou a constatar a passagem da temperatura de transição vítrea no estado não curado (T_{go}) de valores negativos para um valor resultante positivo e superior à temperatura ambiente. Através da figura 5.2 (b), verifica-se que o ponto médio da transição vítrea após a cura correspondeu a cerca de 92°C. Este valor, representativo da degradação térmica, pode-se supor como sendo inferior relativamente ao que seria expectável para as características de serviço possíveis dado que a temperatura de serviço referida pela fabricante *Airtech* é de 190°C (identificada na tabela 4.3). Ainda assim, a disparidade dos valores pode ser explicada se forem tomadas em consideração as diferenças nas condições de cura impostas, ou seja, por um lado um processo de cura industrial seguindo as especificações da *Airtech* (tabela 4.4) e por outro a cura promovida experimentalmente no DSC.

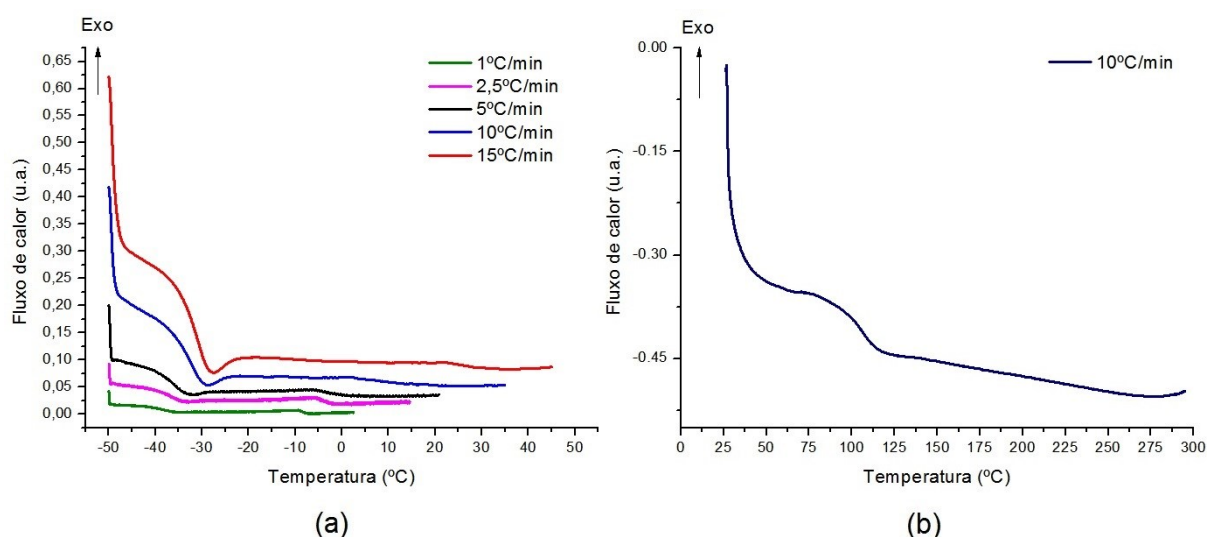


Figura 5.2: Termogramas DSC da determinação da temperatura de transição vítrea do sistema de resina *Toolfusion*® 1A/1B: (a) para a amostra não curada e (b) para a amostra curada a 10°C/min.

5.1.1.2 Reacção de cura

Na obtenção dos termogramas para a resina *Hexply* 913, verificou-se que em todas as velocidades de aquecimento utilizadas, a reacção de cura ficou registada pelo surgimento de apenas um pico exotérmico, tal como evidente na figura 5.3 (a). Por outro lado, no caso do sistema de resina *Toolfusion*® 1A/1B (figura 5.3 (b)), o sinal DSC registou uma cura completa mais complexa ao longo do aquecimento, com a evidência de uma combinação de dois picos exotérmicos. Mesmo sem a possibilidade da correcta associação dos picos às possíveis reacções existentes na resina dada a complexidade da composição química, poder-se-á apontar para a aparente relação existente entre os dois picos exotérmicos e os dois componentes epóxidos com maior teor na mistura.

Em ambos os casos, o aumento da velocidade de aquecimento levou a que a reacção de cura exotérmica se deslocasse para temperaturas superiores com o DSC a registar maiores fluxos de calor.

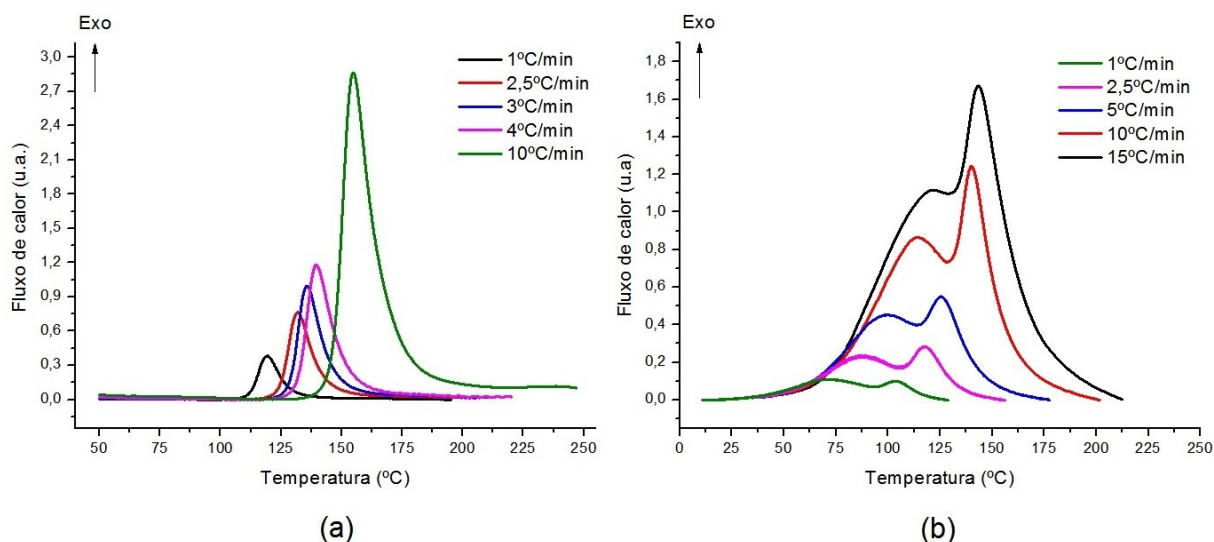


Figura 5.3: Termogramas DSC da reacção de cura para: (a) resina *Hexply 913* e (b) *Toolfusion® 1A/B*.

Os parâmetros termodinâmicos da reacção de cura, para os dois sistemas de resina, tais como; temperatura inicial (T_{onset}), temperatura de pico (T_p) e temperatura final (T_{endset}) evidenciaram um aumento dos respectivos valores para velocidades de aquecimento cada vez maiores tal como o calor total da reacção exotérmica ($-\Delta H$), ainda que menos significativamente. Tal fenómeno justifica-se pelo facto de que as menores velocidades conferem um maior tempo para que os grupos químicos dos sistemas de resina reajam entre si e, dessa forma, quando se incrementa a taxa de aquecimento, os picos exotérmicos associados às reacções surgem para maiores temperaturas de forma a compensar a mesma redução do tempo.

Os valores dos parâmetros referidos, para os dois tipos de resinas analisadas, encontram-se representados nas tabelas 5.1 e 5.2.

Tabela 5.1: Valores de T_{onset} , T_p , T_{endset} e de $-\Delta H$ para a resina *Hexply 913*.

β (°C/min)	T_{onset} (°C)	T_p (°C)	T_{endset} (°C)	$-\Delta H$ (Jg ⁻¹)	$-\overline{\Delta H}$ (Jg ⁻¹)
1,0	111,6	119,3	129,8	220,5	223,7
2,5	124,0	131,9	143,8	222,7	
3,0	128,1	135,7	148,0	223,3	
4,0	131,6	139,5	154,4	225,2	
10,0	145,9	154,9	172,4	226,7	

Tabela 5.2: Valores de T_{onset} , T_{p1} , T_{p2} e T_{endset} e de $-\Delta H$ para o sistema de resina *Toolfusion*® 1A/1B.

β (°C/min)	T_{onset} (°C)	T_{p1} (°C)	T_{p2} (°C)	T_{endset} (°C)	$-\Delta H$ (Jg ⁻¹)	$-\overline{\Delta H}$ (Jg ⁻¹)
1,0	40,2	72,0	102,9	117,8	226,3	244,7
2,5	59,7	87,2	117,6	134,2	241,4	
5,0	70,1	99,8	125,5	145,8	247,8	
10,0	84,3	114,1	140,1	160,7	252,3	
15,0	90,8	121,6	143,5	171,8	255,9	

O calor total médio da reacção de cura para a resina *Hexply* 913 a considerar na análise isotérmica será de 223,7 Jg⁻¹ enquanto que para o sistema de resina *Toolfusion*® 1A/1B corresponderá ao valor de 244,7 Jg⁻¹.

5.1.1.3 Grau de cura

Com base na razão entre a área abaixo do(s) pico(s) exotérmico(s) registado(s) e o calor total para cada velocidade de aquecimento (presente nas tabelas 5.1 e 5.2), foi possível quantificar o grau de reticulação entre a resina e os agentes de cura presentes e confirmar que para todas as velocidades de aquecimento, em cada tipo de amostra, a evolução da cura revelou ser praticamente idêntica.

O comportamento gráfico do grau de cura mediante análise dinâmica, observável na figura 5.4, mostra estar de acordo com os valores dos parâmetros termodinâmicos obtidos, uma vez que o grau de cura varia entre T_{onset} e T_{endset} e, respectivamente, 0 e 1. Além disso, os pontos de inflexão das curvas ocorrem para um grau de cura semelhante e para valores de abcissas correspondentes às temperaturas T_p , em ambas as situações. No caso da resina *Hexply* 913, o único ponto de inflexão corresponde ao único pico exotérmico observado enquanto que para o sistema *Toolfusion*® 1A/1B, a existência de dois picos leva à ocorrência de pontos de inflexão em igual número.

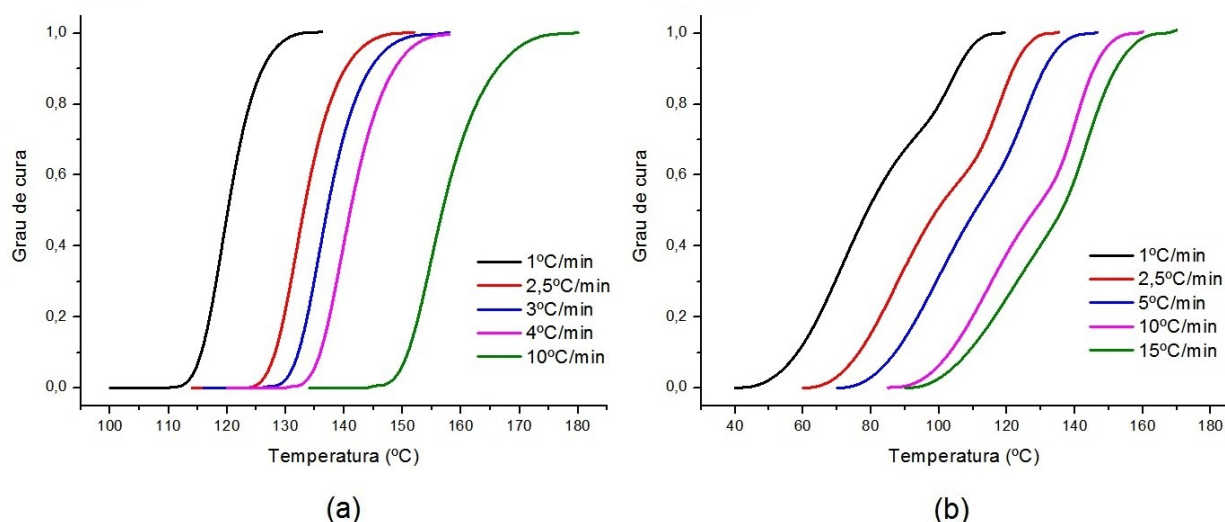


Figura 5.4: Grau de cura obtido por ensaios dinâmicos para:(a) resina *Hexply* 913 e (b) *Toolfusion*® 1A/B.

5.1.1.4 Velocidade de reacção

Os resultados gráficos da velocidade de reacção para ambos os sistemas de resina, evidenciados na figura 5.5, foram obtidos por derivação dos resultados do grau de cura com o tempo e em função da temperatura. Os mesmos mostram que velocidades de aquecimento sucessivamente maiores levam ao incremento da respectiva velocidade de cura. Tal facto leva a confirmar que, no processamento de compósitos por autoclavagem e com espessura susceptível de gradientes de temperatura, se torna crucial atender a transferências de calor lentas durante as rampas de aquecimento a fim de evitar zonas heterogeneamente curadas.

Comparando os resultados entre as resinas para as velocidades de aquecimento experimentais de 1, 2,5 e 10 °C/min, pode-se verificar que, em todas elas, a resina *Hexply 913* alcança uma velocidade de reacção máxima superior relativamente ao sistema *Toolfusion® 1A/1B*. É de constatar, ainda, que o maior intervalo de temperaturas inerente à cura da amostra *Toolfusion® 1A/1B* aliado à complexidade das respectivas reacções químicas, justifica o comportamento de cinética de cura mais lenta para uma igual taxa de aquecimento.

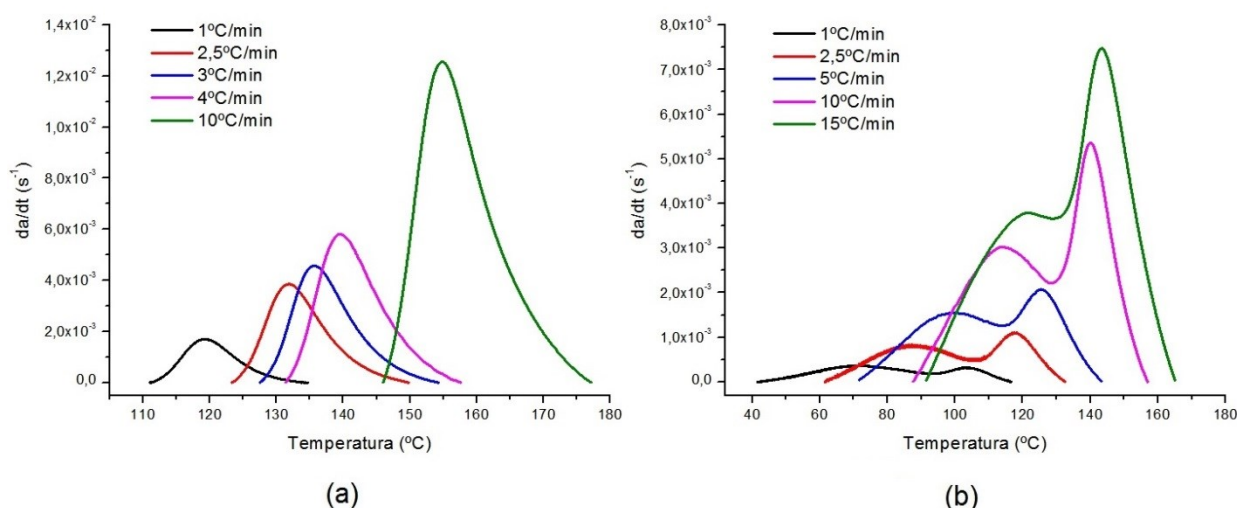


Figura 5.5: Velocidade de reacção obtida por ensaios dinâmicos para:(a) resina *Hexply 913* e (b) sistema *Toolfusion® 1A/1B*.

5.1.1.5 Taxa de cura com a temperatura

Após a derivação do grau de cura com a temperatura, obtiveram-se os resultados para a relação entre a taxa de cura com a temperatura e a velocidade de aquecimento. Os mesmos estão expostos, em função da temperatura, na figura 5.6.

Por análise dos mesmos, verifica-se que tanto para a resina *Hexply 913* como para o primeiro pico exotérmico do sistema *Toolfusion® 1A/1B*, a taxa de cura com a temperatura apresenta uma relação inversamente proporcional com a velocidade de aquecimento experimental. As variações registadas no segundo pico exotérmico da resina para infusão têm em consideração as reacções químicas que ocorrem nos estágios finais de cura. Assim sendo, poder-se-á afirmar que as oscilações devem-se muito provavelmente a diferenças pontuais de composição química na preparação das amostras para análise DSC.

Este comportamento apresenta-se como sendo contrário ao obtido para a taxa de cura com o tempo (velocidade de reacção), tal como descrito anteriormente. Se for aplicada a regra da cadeia para o grau de cura α e assim tomada como equação diferencial $\frac{\partial \alpha}{\partial t} = \frac{\partial \alpha}{\partial T} \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)$, respeitante à velocidade de

reacção, constata-se que o respectivo rearranjo da mesma para obtenção da relação $\partial \alpha / \partial T$ (taxa de cura com a temperatura) faz-se por inversão da constante de proporcionalidade ($\partial T / \partial t$). Esta última, em ambos os casos, pode ser identificada como a velocidade de aquecimento utilizada nos ensaios DSC. Assim sendo, os resultados obtidos revelam estar de acordo com a relação matemática apontada.

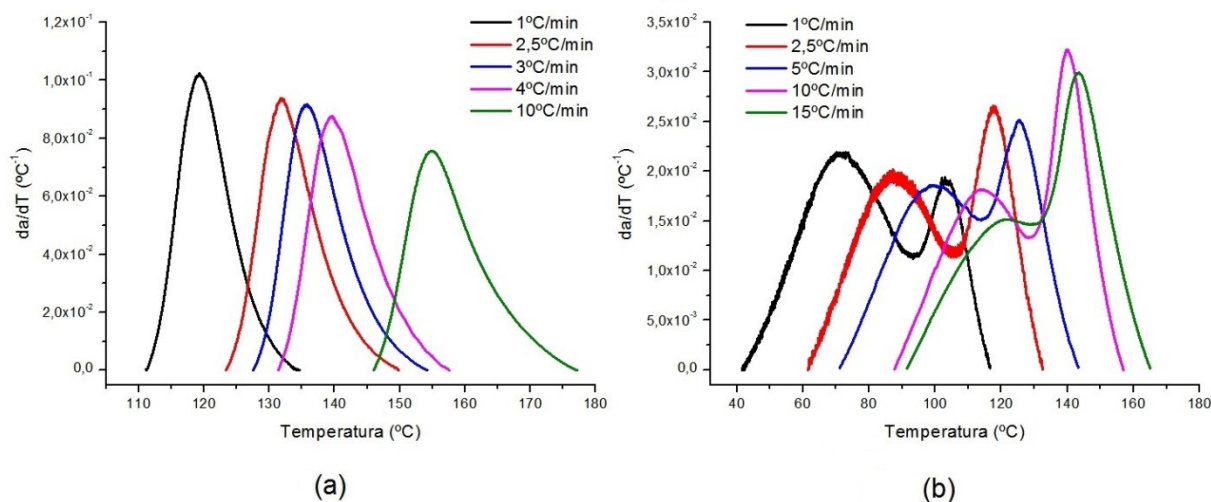


Figura 5.6: Taxa de cura com a temperatura obtida por ensaios dinâmicos para: (a) resina Hexply 913 e (b) sistema Toolfusion® 1A/B.

5.1.2 Ensaios isotérmicos

Tendo como base os resultados dos ensaios dinâmicos, os procedimentos dos ensaios isotérmicos foram seguidos especificamente para cada tipo de resina estudada. A análise da reacção de cura, sob condições isotérmicas, para os sistemas de resina Hexply 913 e Toolfusion® 1A/B é apresentada seguidamente.

5.1.2.1 Reacção de cura

As resinas epóxicas foram analisadas em condições de temperaturas constantes, tendo sido estudadas as seguintes temperaturas; T_1 , T_2 , T_3 e T_4 de 110 $^{\circ}\text{C}$, 115 $^{\circ}\text{C}$, 120 $^{\circ}\text{C}$ e 125 $^{\circ}\text{C}$ e adicionalmente 140 $^{\circ}\text{C}$, 150 $^{\circ}\text{C}$ e 160 $^{\circ}\text{C}$ para a resina Hexply 913 e 65 $^{\circ}\text{C}$, 150 $^{\circ}\text{C}$ e 190 $^{\circ}\text{C}$ para o sistema Toolfusion® 1A/B. Neste tipo de estudo, o processo de cura e, consequentemente, o grau de cura e a velocidade de reacção passam a ser discutidos somente em função do tempo.

Na figura 5.7, mostram-se os resultados gráficos para a resina Hexply 913 onde se evidenciam as isotérmicas escolhidas no intervalo recomendado para estudo da cinética de cura (110 $^{\circ}\text{C}$, 115 $^{\circ}\text{C}$, 120 $^{\circ}\text{C}$ e 125 $^{\circ}\text{C}$) bem como as associadas aos ciclos de cura alternativos sugeridos pelo fabricante (140 $^{\circ}\text{C}$, 150 $^{\circ}\text{C}$ e 160 $^{\circ}\text{C}$). As respectivas curvas permitem concluir que a cinética de cura deste tipo de resina evidencia o comportamento típico de uma reacção autocatalítica (descrição com os parâmetros m e n). Tal facto pode ser deduzido considerando que o fluxo de calor máximo fornecido pelo DSC, para qualquer temperatura, ocorre no intervalo aproximado de 30 a 40% dos tempos totais dos ensaios isotérmicos.

O coerente aumento dos fluxos máximos assim como a redução do tempo decorrido até à estabilização da *baseline*, com o incremento da temperatura, sugerem uma correcta utilização dos dados DSC em análises posteriores.

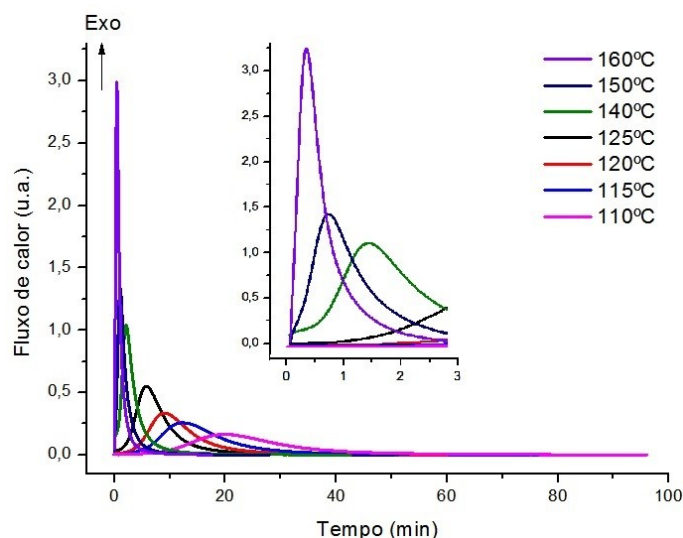


Figura 5.7: Resultados DSC obtidos por via isotérmica para a resina Hexply 913.

Os resultados DSC isotérmicos para o sistema de resina *Toolfusion*® 1A/B tiveram em consideração a cura inicial a 65°C (figura 5.8 (a)) proposta pela empresa *Airtech* bem como duas das cinco temperaturas de patamar (150°C e 190°C) apontadas para o ciclo de pós-cura em autoclave (figura 5.8 (b)). A isotérmica de 65°C foi promovida para um tempo correspondente a 4 horas enquanto que as duas isotérmicas de pós-cura foram estudadas durante 30 minutos.

Contrariamente ao sucedido na resina *Hexply* 913, para o sistema de resina *Toolfusion*® 1A/B, os dados aparentam assemelhar-se a uma cinética de cura do tipo de ordem n , justificado pelo facto de o fluxo de calor nas três situações isotérmicas ter o seu máximo para o instante inicial do ensaio experimental ($t=0$). Apesar disso, constata-se que os fluxos de calor relativos às isotérmicas da figura 5.8 (b) não mostraram a suposta relação verificada anteriormente, isto é, a isotérmica de 190°C evidenciou um máximo de menor intensidade quando comparado com a curva experimental para 150°C. Desse modo, perante tal facto controverso, pode-se concluir que a rampa de aquecimento utilizada, para levar a amostra até 190°C, levou a uma recolha inadequada dos dados iniciais e, dessa forma, o sinal DSC para $t=0$ não registou efectivamente o início da cinética de cura.

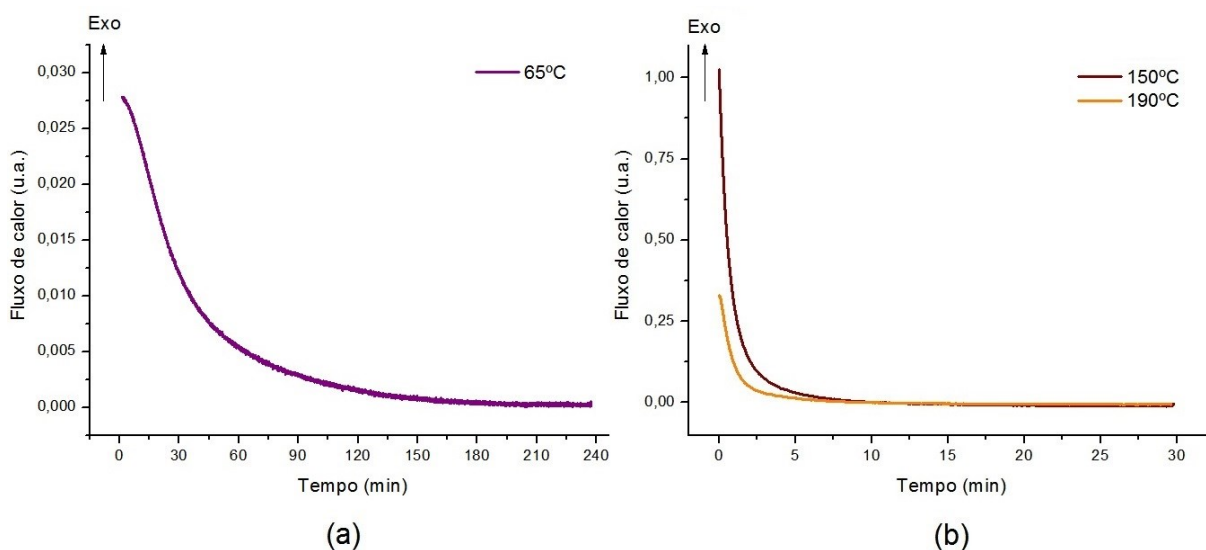


Figura 5.8: Resultados DSC obtidos por via isotérmica para o sistema de resina *Toolfusion*® 1A/B: (a) cura inicial a 65°C e (b) pós-cura a 150°C e 190°C.

5.1.2.2 Grau de cura

Após a obtenção dos resultados DSC isotérmicos em ambas as resinas, estes foram transformados de modo a avaliar o grau de cura em função do tempo. Para tal operação, foram considerados os calores totais das reacções determinados previamente nos ensaios dinâmicos, os calores residuais medidos numa segunda análise (quando existentes) sendo, por fim, determinado o grau de cura mediante a proporção entre o calor gerado ao final do tempo t e os referidos acima.

Devido à impossibilidade de abertura do equipamento para colocação das amostras a uma temperatura elevada desejada, os ensaios isotérmicos evidenciados na figura 5.9, foram antecedidos por rampas de aquecimento de 30°C/min com a finalidade de colocar as amostras rapidamente às temperaturas desejadas. No caso da resina *Hexply* 913, o momento a partir do qual se iniciaram os respectivos ensaios isotérmicos contabiliza um grau de cura nulo por não ter sido verificado qualquer pré-cura na etapa dinâmica anterior. Contudo, para o sistema de resina *Toolfusion*® 1A/B, apenas a isotérmica de 65°C considerou um arranque do ensaio com a amostra não curada. Os dados do grau de cura, relativos às isotérmicas de 150°C e 190°C, foram afectados pela cura inicial de 11,4% promovida pela isotérmica a 65°C e, adicionalmente, pelo grau de cura resultante do aquecimento a 30°C/min, o que resultou numa conversão para $t=0$ de 52,2% e de 85,8% para 150°C e 190°C, respectivamente.

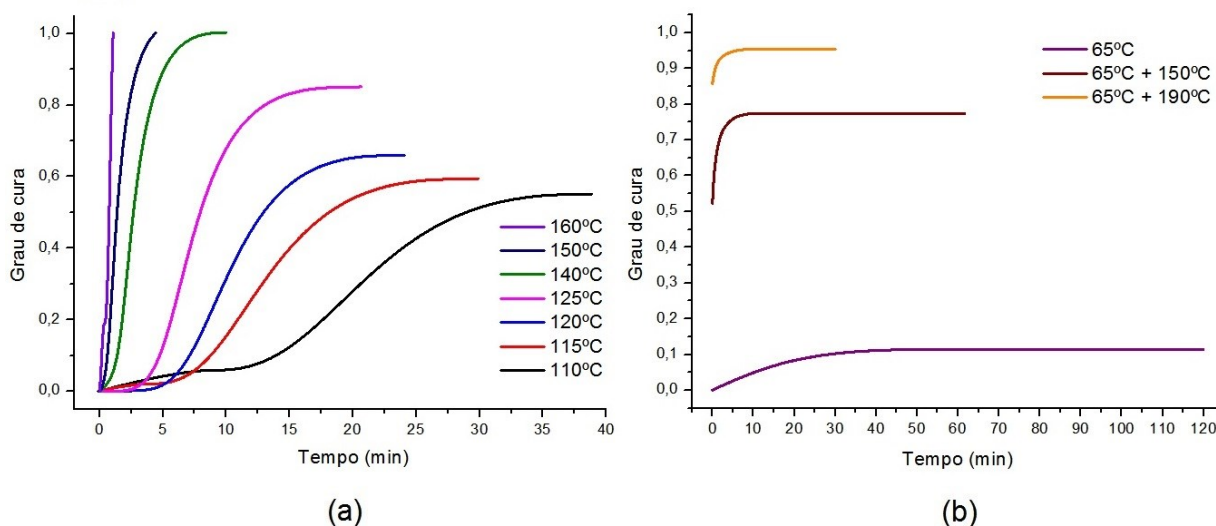


Figura 5.9: Grau de cura em função do tempo para as isotérmicas analisadas: (a) resina *Hexply* 913 e (b) *Toolfusion*® 1A/B.

As curvas isotérmicas presentes na figura 5.9 (a), referentes à resina do *prepreg*, mostram que o sucessivo incremento da temperatura leva a uma evolução da cura cada vez mais rápida até uma estabilização e respectiva inflexão para tempos sucessivamente menores. A estabilização do grau de cura, visível pelos patamares finais, deve-se ao fenómeno de vitrificação, característico de um processo de cura incompleto e decorrido a uma temperatura abaixo da adequada. Segundo o mesmo gráfico, é possível constatar que a cura completa apenas foi atingida para as temperaturas alternativas de 140°C, 150°C e 160°C, tendo as restantes temperaturas 110°C, 115°C, 120°C e 125°C levado a valores de conversão máximos de cerca de 55%, 59,4%, 65,9% e 85,1%, respectivamente. Assim sendo, a temperatura recomendada de 125°C mostra não ser suficiente para garantir um grau de cura máximo de 1 na resina epóxida analisada.

Perante os resultados da resina para moldação em autoclave e, tendo em vista o encontro de uma solução ajustada ao processamento do molde conjuntamente com o radome, faz-se a seguinte sugestão; um processo de cura inicial com o radome, sendo o primeiro patamar a 90°C (devido a uma espessura do molde superior a 3mm) e, posteriormente após novo aquecimento, a 125°C para conferir

a pré-forma desejada sem colocar em risco as propriedades do componente do avião. De seguida, para assegurar a cura completa do laminado já conformado, um novo ciclo de cura, com o radome removido, a uma das temperaturas alternativas (140°C, 150°C ou 160°C) sugeridas pelo fabricante. Os tempos de cura, bem como as velocidades de aquecimento e arrefecimento associadas, não constituem parâmetros de alteração visto serem perfeitamente adequados e indispensáveis à correcta transferência de calor ao longo de todo o laminado compósito.

Relativamente ao sistema de resina *Toolfusion*® 1A/B, os resultados sugerem um igual comportamento para o acréscimo do grau de cura resultante com a temperatura. A isotérmica de 65°C, ensaiada para um tempo total de 4 horas, conferiu um grau de cura de 11,4% resultante de uma vitrificação iniciada após cerca de 50 minutos do início do ensaio DSC. Nos ensaios isotérmicos a 150°C e 190°C também se verificou o mesmo fenómeno após 10 minutos, com o respectivo incremento de cerca de 25,1% e 9,6% do grau de cura.

Fazendo o confronto entre os resultados da figura 5.9 (b), as recomendações de cura dadas pela empresa *Airtech*, os resultados DSC dinâmicos (presentes na figura 5.3 (b)) e, por último, a composição química do respectivo sistema de resina verifica-se que os sucessivos patamares de temperatura sugeridos (inicialmente 65°C e, seguidamente, 93°C, 121°C, 149°C, 177°C e 191°C) são cruciais para uma evolução da cura que abranja todas as reacções químicas pressupostas de ocorrer na alargada gama de temperaturas. Dessa forma, a complexidade da cinética de cura evidenciada por este sistema de resina justifica a utilização do ciclo de cura, tal e qual como indicado pela empresa.

5.1.2.3 Velocidade de reacção

O comportamento da velocidade de reacção das resinas epóxicas foi avaliado mediante a derivação do grau de cura, analisado anteriormente, em ordem ao tempo. Os resultados obtidos para a resina *Hexply* 913 e o sistema de resina *Toolfusion*® 1A/B estão representados, respectivamente, na figura 5.10 e 5.11.

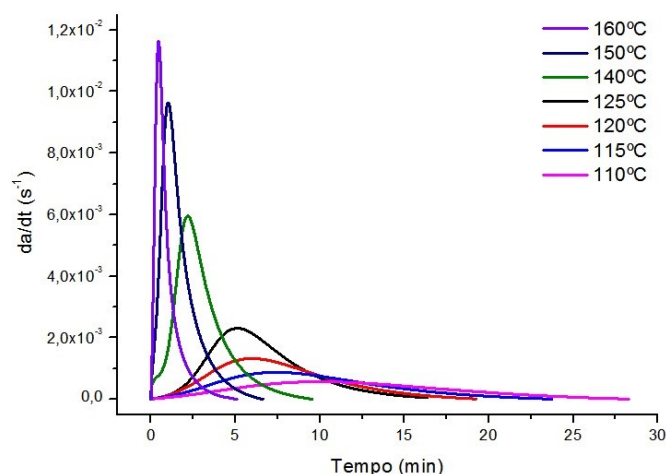


Figura 5.10: Velocidade de reacção em função do tempo para as isotérmicas realizadas relativas à resina *Hexply* 913.

Analisando os resultados da figura 5.10, pode-se confirmar que a temperatura determina a velocidade de reacção ocorrida na resina *Hexply* 913 na medida em que a cura é promovida de forma tanto mais rápida quanto maior for o valor da temperatura isotérmica utilizada. O comportamento da velocidade da reacção, por sua vez, resulta no grau de cura conferido à amostra. É de salientar que esta relação é contrária à forma como os dados foram obtidos, isto é, a análise dos resultados DSC

pressupõe, em primeiro lugar, a determinação do grau de cura com o tempo e, posteriormente, a derivação dessa mesma análise em ordem ao tempo para o conhecimento da velocidade de reacção.

Além disso, os mesmos resultados confirmam o comportamento de cinética autocatalítica apontado anteriormente, com a velocidade de reacção a tomar valores nulos no instante inicial para as várias isotérmicas. Verificando a isotérmica de 125°C, como exemplo, pode-se constatar que o máximo da velocidade de reacção ocorre sensivelmente ao fim de 5 minutos e a reacção fica completa decorridos, aproximadamente, 16 minutos. Nessa medida, o pico da reacção ocorre ao final de 31,3% do tempo total, o qual se insere no intervalo apontado pela literatura. Desta forma, os resultados poderão ser utilizados pelo método analítico dos mínimos quadrados, possibilitando assim a caracterização da cinética de cura autocatalítica com o conhecimento dos parâmetros cinéticos E_a e $\ln A$ bem como as ordens de reacção m e n necessários à construção do modelo cinético.

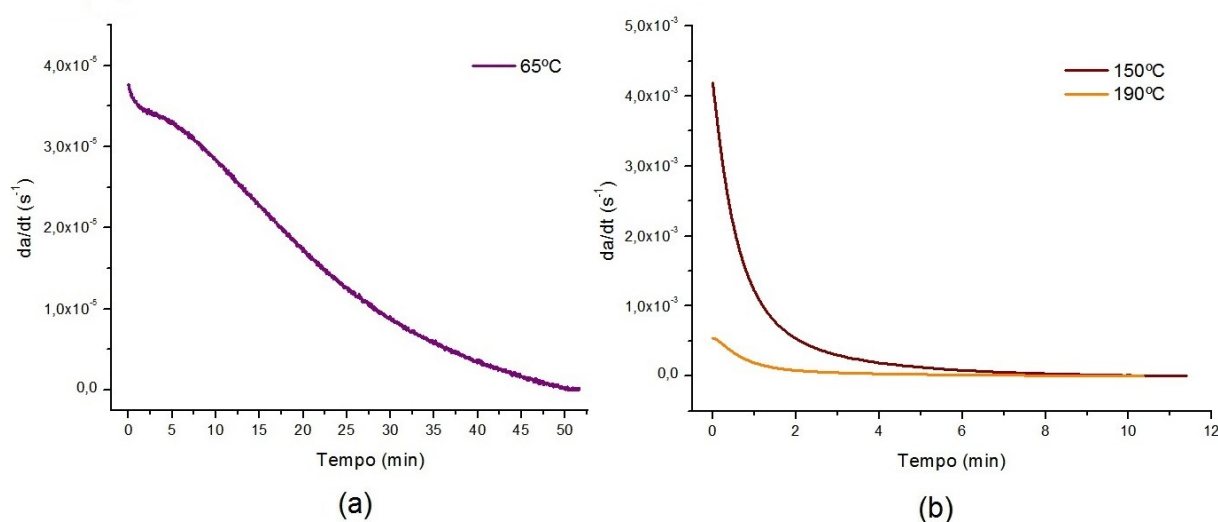


Figura 5.11: Velocidade de reacção em função do tempo para as isotérmicas realizadas relativas ao sistema de resina Toolfusion® 1A/B: (a) cura inicial a 65°C e (b) pós-cura a 150°C e 190°C.

Observando os gráficos presentes na figura 5.11, é possível constatar que o incremento da temperatura experimental em 85°C (da isotérmica de 65°C para a de 150°C) levou a uma cura da resina para infusão com um aumento da velocidade de reacção em duas ordens de grandeza. No entanto, fazendo a comparação entre as isotérmicas da figura 5.11 (b), verifica-se que a taxa de cura com o tempo para a maior temperatura foi inferior, contrariamente ao que seria de esperar, à isotérmica mais baixa. Desta forma, é importante fazer a seguinte ressalva: os procedimentos adoptados para a análise DSC isotérmica a 150°C e 190°C, perante a dificuldade de submeter a amostra à isotérmica desejada sem a etapa de pré-aquecimento, neste tipo de resina, levaram à obtenção de dados pouco fiáveis. Atendendo ao fenómeno de *overshooting*, inerente à imediata passagem da rampa de aquecimento para a isotérmica a analisar, não foi possível garantir a exacta extracção dos dados (dos instantes iniciais) representativos de uma cura fielmente isotérmica e, consequentemente, assegurar o comportamento aparente desta resina segundo a cinética de ordem n ao longo de toda a sua extensão de cura.

Em oposição à resina Hexply 913, a caracterização da cinética de cura do sistema de resina Toolfusion® 1A/B pelo método analítico isotérmico não deverá ser realizada devido à evidente recolha de dados duvidosos para a velocidade de reacção.

5.2 Caracterização da cinética de cura

5.2.1 Determinação dos parâmetros cinéticos de cura

5.2.1.1 Método de Málek

Tal como fora referido anteriormente no subcapítulo 4.3, o método analítico de *Málek* pressupõe, em primeiro lugar, a determinação de um dos parâmetros cinéticos; a energia de activação. A análise da energia de activação das resinas foi feita segundo os três métodos: *Kissinger*, *Starink* e *Ozawa-Flynn-Wall*. Os gráficos de todas as análises, incluindo as respectivas regressões lineares necessárias à obtenção da energia de activação para os vários graus de cura, encontram-se representados no anexo 4. Os valores médios obtidos estão apresentados na tabela 5.3.

Na figura 5.12, confrontam-se graficamente os resultados obtidos pelos métodos enunciados para os dois tipos de resina. Como se pode constatar, a análise de *Starink* e de *Ozawa-Flynn-Wall* sugere a diminuição deste parâmetro cinético à medida que a reacção de cura da resina *Hexply 913* se vai completando, contudo, os respectivos valores médios não diferem significativamente do valor constante 83,28 KJ/mol, tomado como referência e apontado pelo método de *Kissinger*.

No caso da resina para infusão (figura 5.12 (b)), verifica-se uma coerência entre os dados apontados pelos métodos de *Starink* e de *Ozawa-Flynn-Wall* e a análise dos dois picos exotérmicos referentes às duas reacções principais analisadas pelo método de *Kissinger*. De facto, para valores de grau de cura até 0,5, é visível a ocorrência de uma primeira reacção com uma energia de activação estável de valor 55,22 KJ/mol. Para graus de cura superiores, o sistema de resina *Toolfusion® 1A/B* indicia uma variação deste parâmetro cinético, sendo que a análise dos métodos isoconversionais aponta para um contínuo incremento do mesmo até valores próximos de 78,19 KJ/mol, referente à reacção do segundo pico exotérmico.

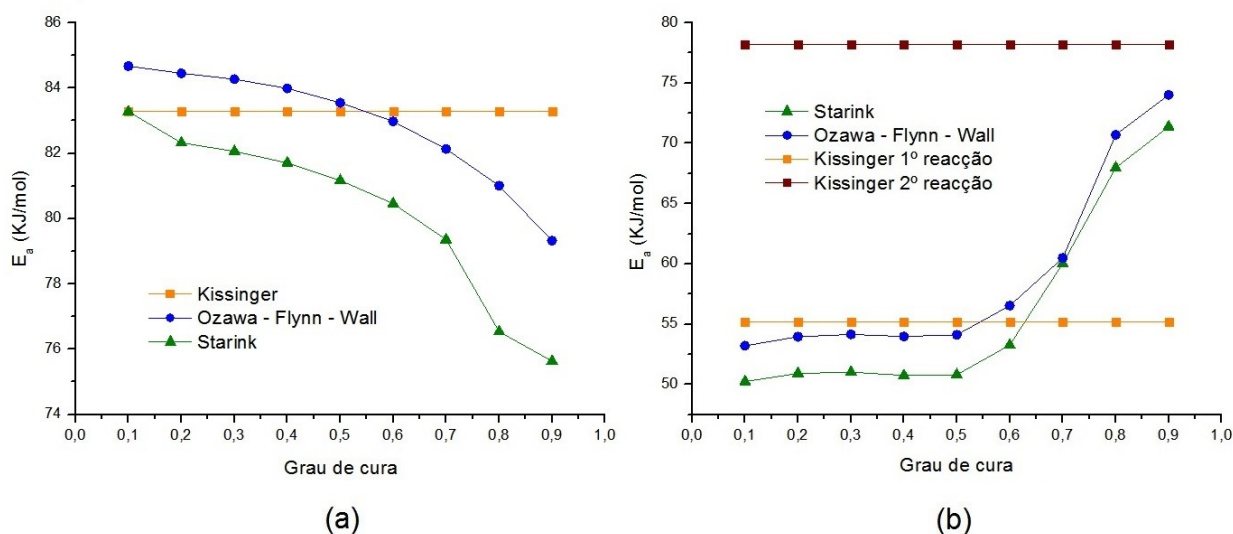


Figura 5.12: Energia de activação em função do grau de cura obtida pelos métodos de *Kissinger*, *Ozawa-Flynn-Wall* e *Starink*: (a) resina *Hexply 913* e (b) *Toolfusion® 1A/B*.

Para a progressão da análise pelo método de *Málek*, serão considerados os valores obtidos pelo método de *Kissinger*; 83,28, 55,22 e 78,19 KJ/mol, respectivamente, para a resina *Hexply 913* e para as reacções do sistema de resina *Toolfusion® 1A/B* nos intervalos de cura de 0 a 0,5 e de 0,5 a 1.

Tabela 5.3: Valores médios da energia de activação para os dois tipos de resinas.

	<i>Hexply 913</i>	<i>Toolfusion® 1A/B</i>	
Método	\overline{Ea} (KJ/mol)	$\overline{Ea}_{1^a \text{ reacção}}$ (KJ/mol)	$\overline{Ea}_{2^a \text{ reacção}}$ (KJ/mol)
<i>Kissinger</i>	83,28	55,22	78,19
<i>Starink</i>	82,93	56,27	
<i>Ozawa</i>	80,28	59,02	

As funções $y(a)$ e $z(a)$ sugeridas por *Málek* foram obtidas seguindo o procedimento inerente ao método analítico (explicado no subcapítulo 4.3.1). As figuras 5.13, 5.14, 5.15 e 5.16 evidenciam os resultados gráficos das funções normalizadas $y_s(a)$ e $z_s(a)$ associadas.

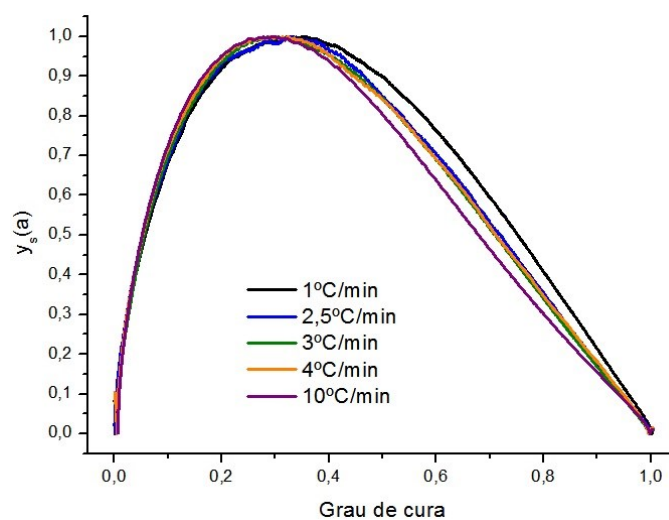


Figura 5.13: Função normalizada $y_s(a)$ para a resina *Hexply 913*.

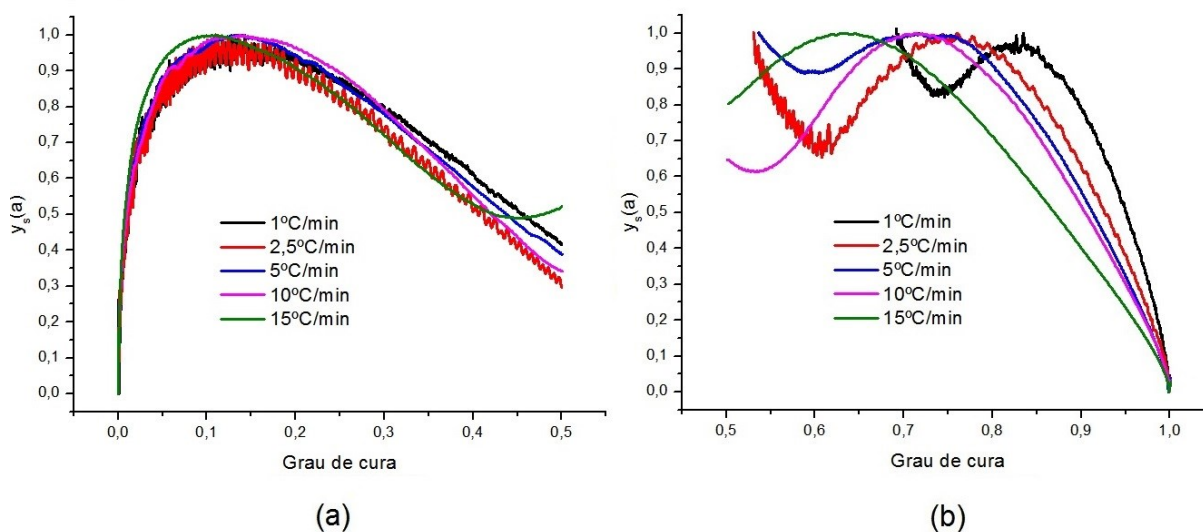


Figura 5.14: Função normalizada $y_s(a)$ para o sistema de resina *Toolfusion® 1A/B*: (a) 1ª reacção ($0 < \alpha \leq 0,5$) e (b) 2ª reacção ($0,5 < \alpha < 1$).

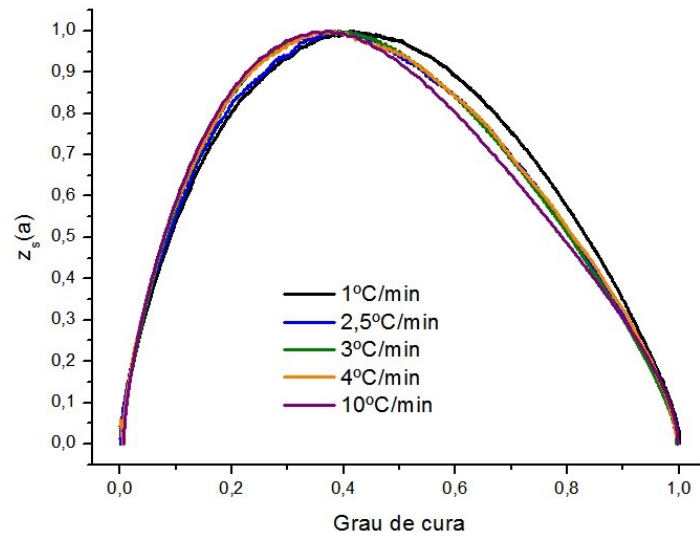


Figura 5.15: Função normalizada $z_s(a)$ para a resina *Hexply* 913.

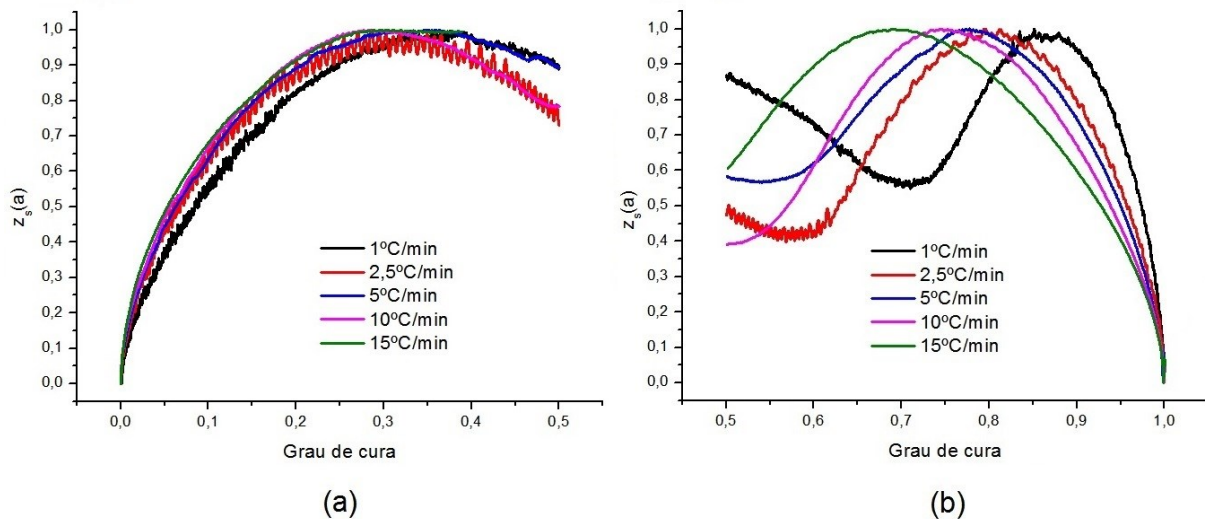


Figura 5.16: Função normalizada $z_s(a)$ para o sistema de resina *Toolfusion*® 1A/B: (a) 1ª reacção ($0 < \alpha \leq 0,5$) e (b) 2ª reacção ($0,5 < \alpha < 1$).

Procedendo à análise gráfica para todas as velocidades de aquecimento, extraíram-se os valores do grau de cura para os quais as funções normalizadas $y_s(a)$ e $z_s(a)$ atingem os seus respectivos máximos α_M e α_p^∞ . Os resultados mostram que os valores máximos das funções tendem a associar-se a graus de cura cada vez menores à medida que se aumenta a velocidade de aquecimento, contudo, não constituiu uma regra geral. Nas tabelas 5.4 e 5.5, estão evidenciados os referidos valores extraídos.

Tabela 5.4: Valores de α_M e α_p^∞ dados pelo método de *Málek* para a resina *Hexply* 913.

	Hexply 913				
β (°C/min)	1	2,5	3	4	10
α_M	0,3257	0,3291	0,2950	0,3012	0,2981
α_p^∞	0,4145	0,3905	0,3839	0,3706	0,3732

Tabela 5.5: Valores de α_M e α_p^∞ dados pelo método de Málek para o sistema de resina Toolfusion® 1A/B.

	Toolfusion® 1A/B (1ª reacção)					Toolfusion® 1A/B (2ª reacção)				
β (°C/min)	1	2,5	5	10	15	1	2,5	5	10	15
α_M	0,1426	0,1125	0,1276	0,1375	0,1054	0,8347	0,7598	0,7172	0,7142	0,6353
α_p^∞	0,3935	0,2866	0,3485	0,2837	0,2979	0,8513	0,7962	0,7773	0,7440	0,6886

Tendo em conta as tabelas anteriores, é possível verificar que todos os valores de α_M bem como os de α_p^∞ são distintos para a mesma velocidade de aquecimento, nos dois sistemas de resina estudados. Além disso, em todas as situações se verifica também que α_M é inferior a α_p^∞ . Tais factos levam à confirmação da condição imposta e dada pela inequação $0 < \alpha_M < \alpha_p^\infty$. Assim sendo, a utilização do método de Málek é válida para a descrição da cinética de cura da resina Hexply 913 bem como do sistema de resina Toolfusion® 1A/B. Dessa forma, o tratamento da restante análise leva ao conhecimento dos restantes parâmetros cinéticos m , n e $\ln A$, que possibilitam estimar a taxa de cura com a temperatura ($d\alpha/dT$) para um dado valor de grau de cura e de temperatura.

Após a validação do método de Málek para uma caracterização segundo o modelo cinético autocatalítico, foram determinados os valores de p com base nos resultados obtidos para α_{M_m} , em ambas as resinas. Consultando os valores de α_M a partir da tabela 5.4, retira-se que o valor médio α_{M_m} para a resina Hexply 913 é de 0,3098, o que resulta no valor de 0,4488 para o parâmetro p (ver equação 7 no subcapítulo 4.3.1). O mesmo princípio foi utilizado no sistema de resina Toolfusion® 1A/B, tendo os valores presentes na tabela 5.5 resultado em 0,1251 e 0,7322 como valores médios de α_M para a primeira e segunda reacção, respectivamente. Destes últimos, obtiveram-se os respectivos valores para p de 0,1429 e 2,7341. Seguidamente, traçaram-se os gráficos $\ln(((d\alpha/dT))\beta \exp(x))$ em função de $\ln[\alpha^p(1-\alpha)]$, para cada velocidade de aquecimento, de modo a obter os restantes parâmetros cinéticos n e $\ln A$. Estes foram recolhidos mediante o declive e ordenada na origem da curva linear obtida. Os valores extraídos estão evidenciados na tabela 5.6.

Tabela 5.6: Valores de n , m e $\ln A$ fornecidos pelo método de Málek para os dois tipos de resina.

	Hexply 913				Toolfusion® 1A/B (1ª reacção)			Toolfusion® 1A/B (2ª reacção)		
β (°C/min)	n	m	$\ln A$ (min ⁻¹)	β (°C/min)	n	m	$\ln A$ (min ⁻¹)	n	m	$\ln A$ (min ⁻¹)
1	1,0989	0,4940	24,2808	1	2,2217	0,3177	16,7198	0,8160	2,4463	15,6382
2,5	1,1549	0,5192	24,2599	2,5	2,6605	0,3805	16,7944	0,9762	2,9266	16,4023
3	1,2196	0,5483	24,2365	5	2,6706	0,3819	16,8719	1,1946	3,5814	17,2419
4	1,2469	0,5605	24,3119	10	2,9372	0,4201	16,8873	1,4957	4,0903	18,1349
10	1,3612	0,6119	24,2866	15	3,2277	0,4616	16,9823	1,6680	5,0006	18,5130

5.2.1.2 Método dos mínimos quadrados

De acordo com os resultados obtidos na análise dos ensaios isotérmicos, verificou-se que apenas os dados DSC isotérmicos referentes à resina *Hexply 913* evidenciaram a adequabilidade necessária para a determinação da expressão da/dt . Assim sendo, para o estudo da velocidade de reacção, não foram considerados os dados referentes ao sistema de resina *Toolfusion® 1A/B*.

Mediante a transformação dos dados das isotérmicas de 110°C, 115°C, 120°C e 125°C em valores $\ln(da/dt)$ e $\ln(1 - \alpha)$, procedeu-se à representação gráfica de $\ln(da/dt)$ em função de $\ln(1 - \alpha)$ para cada temperatura. As curvas associadas estão apresentadas na figura 5.17.

A utilização deste método analítico, definida pela equação 9, pressupõe a extracção de valores de zonas da curva com o maior comportamento linear possível. Desse modo, a recolha dos dados transformados foi ajustada e realizada para os seguintes intervalos da abcissa $\ln(1 - \alpha)$; entre -1,1 a -0,9; -0,9 a -0,6; -0,7 a -0,5 e -0,6 a -0,45 para as respectivas temperaturas de 125°C, 120°C, 115°C e 110°C.

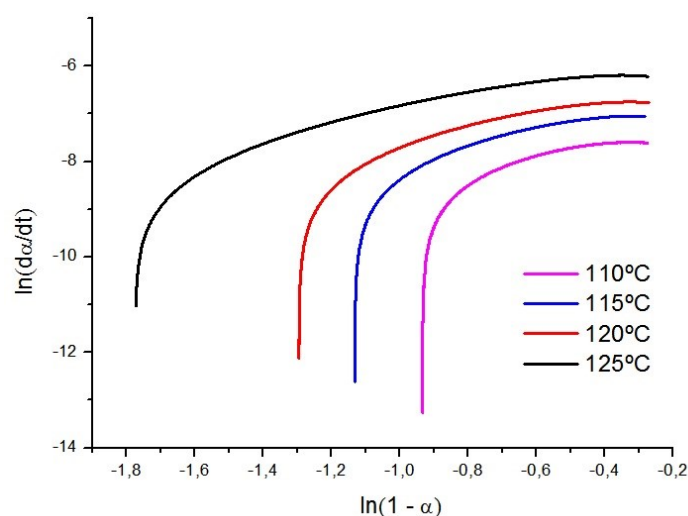


Figura 5.17: Representação gráfica dos dados $\ln(da/dt)$ em função de $\ln(1 - \alpha)$ para as isotérmicas realizadas no estudo da resina *Hexply 913*.

Tendo o programa de programação *MATLAB®* como recurso, os dados para cada isotérmica foram analisados e executados individualmente segundo o *script* geral apresentado no anexo 3. A tabela 8.3, presente no anexo 5, fornece a quantificação dos dados referentes aos intervalos indicados acima, isto é, o número de linhas n das matrizes A e B para cada temperatura.

Na tabela 5.7, apresentam-se os valores fornecidos pelo referido programa para o logaritmo neperiano da constante de velocidade $\ln K$ e ordens de reacção n e m da resina do *pregreg*.

Tabela 5.7: Parâmetros cinéticos $\ln K$, n e m da resina *Hexply 913* fornecidos pela análise em *MATLAB®*.

T_{iso} (°C)	110	115	120	125
$\ln k(s^{-1})$	-3,9724	-3,4871	-3,2486	-3,0733
n	3,9476	3,6532	3,2821	3,0389
m	1,8907	1,8428	1,7844	1,7656

Os valores de $\ln k$ obtidos, representados graficamente na figura 5.18, mostram seguir o comportamento típico dado pela equação de Arrhenius, ou seja, confirmam a dependência da constante de velocidade com a temperatura. Observando a diminuição dos referidos valores com o inverso da temperatura e avaliando o declive ($m = -E_a/R$) e ordenada na origem ($b = \ln A$) da regressão efectuada, resulta da análise isotérmica que a reacção de cura da resina *Hexply* 913 é termicamente activada com a respectiva energia de activação E_a de 74,67 KJ/mol e factor pré-exponencial A de $3,087 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$.

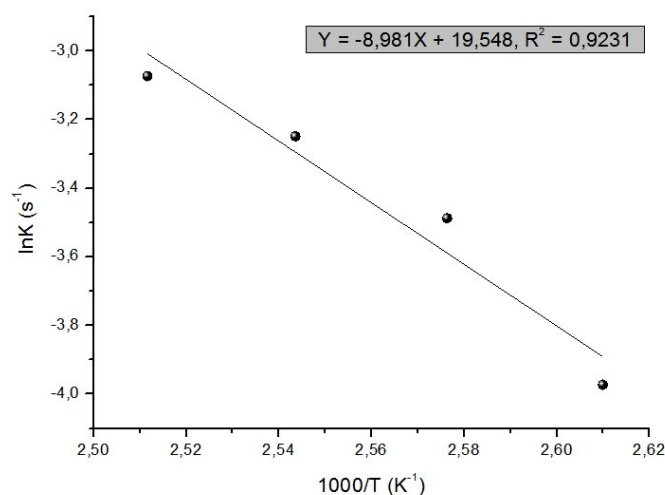


Figura 5.18: Relação gráfica entre os valores $\ln k$ e o inverso da temperatura para a resina *Hexply* 913.

Com base nos parâmetros anteriores e recorrendo à equação 3 (subcapítulo 2.3), resulta a seguinte expressão de Arrhenius para a constante de velocidade da resina *Hexply* 913:

$$k(T) = 3,087 \times 10^8 \exp\left(-\frac{7,467 \times 10^4}{RT}\right)$$

A relação existente entre a ordem de reacção n , bem como a de ordem m , com a temperatura foi também analisada, tendo-se verificado em ambas uma relação de proporcionalidade inversa tal como se apresenta nas figuras 5.19 e 5.20.

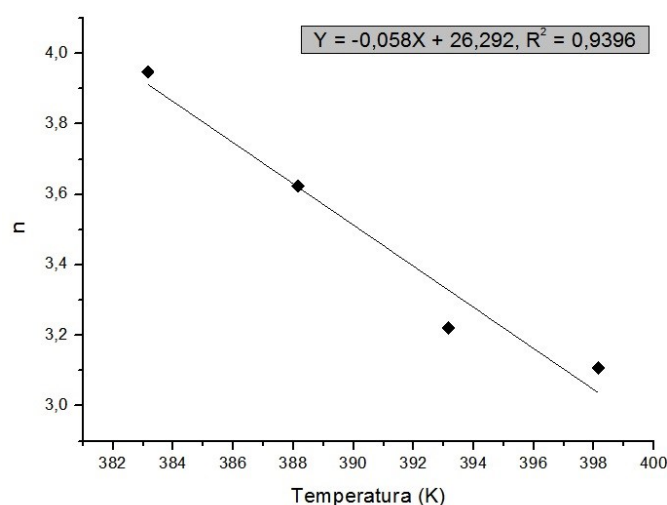


Figura 5.19: Relação gráfica entre os valores de n e a temperatura para a resina *Hexply* 913.

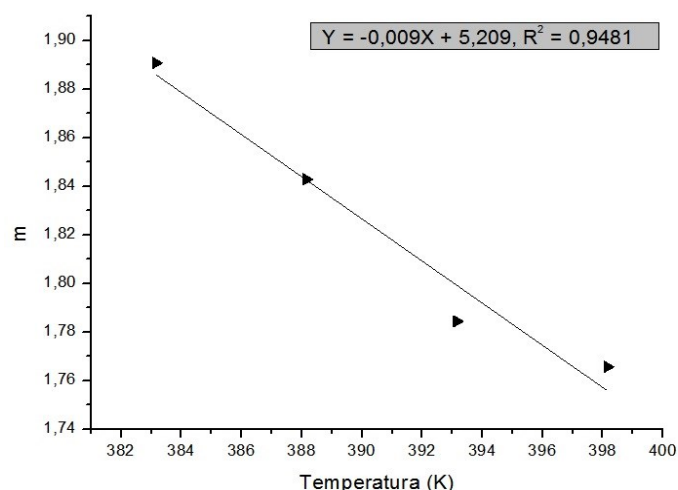


Figura 5.20: Relação gráfica entre os valores de m e a temperatura para a resina Hexply 913.

Dos gráficos anteriores resultam, para a descrição da variação das ordens de reacção n e m com a temperatura absoluta (K), as seguintes equações:

$$n = -0,058T + 26,292$$

$$m = -0,009T + 5,209$$

5.2.2 Comparação dos dados experimentais com os modelos cinéticos

5.2.2.1 Resina Hexply 913

Após a determinação dos parâmetros cinéticos pelo método de *Málek*, foi possível construir os modelos cinéticos representativos da taxa de cura com a temperatura para as várias velocidades de aquecimento utilizadas. A figura 5.21 mostra o confronto entre os dados da análise dinâmica e os valores referentes aos modelos cinéticos estimados.

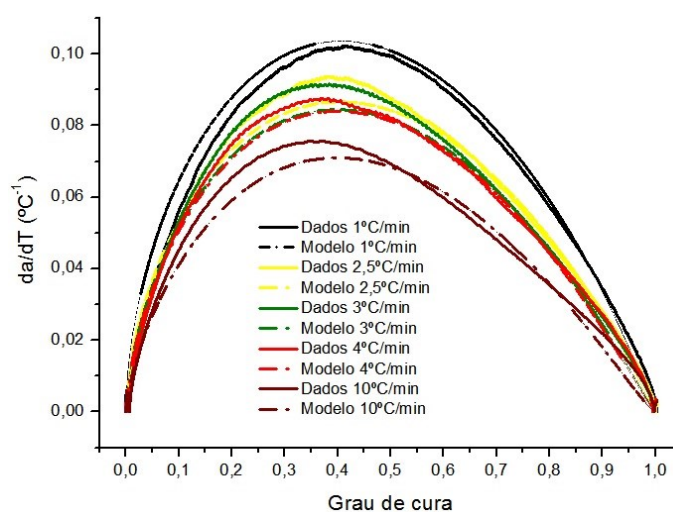


Figura 5.21: Confronto entre os dados experimentais e os modelos cinéticos derivados do método de *Málek* para a resina Hexply 913.

Analisando o gráfico anterior, constata-se que tanto os dados experimentais como os modelos cinéticos evidenciam uma maior taxa de cura com a temperatura para velocidades de aquecimento cada vez menores. Dado o elevado grau de aproximação entre as curvas, pode-se verificar que o método de *Málek* conduziu a uma caracterização da cinética de cura da resina *Hexply* 913, em toda a extensão, bastante satisfatória.

Como exemplo da relação existente entre o grau de cura e a temperatura para uma dada velocidade de aquecimento, mostra-se, de seguida, o caso da cura segundo uma taxa de 1°C/min. Na definição da equação seguinte (equação 8), foram utilizados os parâmetros 24,2808 min⁻¹, 83,28 KJ/mol, 0,4940 e 1,0989 (tabela 5.6) referentes, respectivamente, a $\ln A$, E_a e ordens de reacção m e n .

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{\exp(24,2808)}{1} \exp\left(-\frac{83,28 \times 10^3}{RT}\right) \alpha^{0,4940} (1 - \alpha)^{1,0989} (^\circ C^{-1})$$

As equações descritivas do comportamento da/dT para as velocidades de 2,5, 3, 4 e 10°C/min podem ser obtidas de forma análoga, sendo que apenas o valor para a energia de activação E_a de 83,28 KJ/mol é tomado como parâmetro cinético independente.

Considerando agora os dados obtidos por ensaios isotérmicos, o método dos mínimos quadrados possibilitou a caracterização da cinética de cura da resina *Hexply* 913 mediante a descrição da velocidade de reacção da/dt . Com base na expressão de Arrhenius e nas equações lineares das ordens de reacção n e m determinadas analiticamente, resulta para o modelo cinético da velocidade de reacção que:

$$\frac{da}{dt} = 3,087 \times 10^8 \exp\left(-\frac{7,467 \times 10^4}{RT}\right) \alpha^{-0,058T+26,292} (1 - \alpha)^{-0,009T+5,209} (s^{-1})$$

Na figura 5.22, está representada a comparação entre a previsão teórica dada pelo modelo cinético obtido e os dados das isotérmicas ensaiadas.

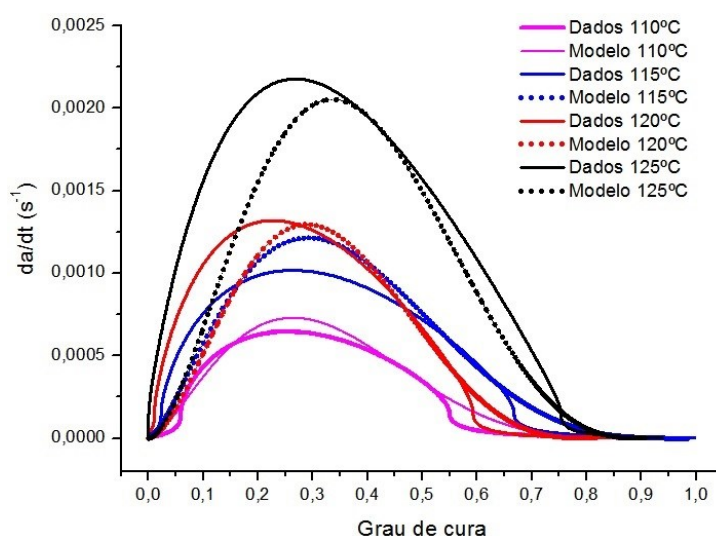


Figura 5.22: Confronto entre os dados experimentais e os modelos cinéticos derivados do método dos mínimos quadrados para a resina *Hexply* 913.

Observando a figura anterior, é possível verificar que a previsão teórica apontou, de um modo idêntico relativamente aos ensaios, um aumento da velocidade de reacção com a temperatura.

As curvas traçadas, para as isotérmicas de 110°C e 115°C, evidenciaram velocidades de reacção máximas sensivelmente para o mesmo grau de cura, contudo, com o modelo a indicar taxas de cura com o tempo superiores às indicadas pelos dados experimentais. Um outro comportamento verificado, relativamente às isotérmicas de 120°C e 125°C, consistiu na diferente progressão da velocidade de reacção ao longo da cura, existindo um desfasamento de cerca de 0,1 de grau de cura entre os dados experimentais e os respectivos modelos cinéticos. Para além disso, a previsão pelo método cinético autocatalítico utilizado não considerou o fenómeno de vitrificação ocorrido nos últimos estágios de cura. Tal situação pode ser verificada por análise das curvas dos modelos, em que o fim da reacção de cura ($da/dt = 0$) ocorre para um grau de cura sempre superior ao indicado pelos dados experimentais.

Tendo em conta os motivos referidos anteriormente, pode-se inferir que o modelo cinético autocatalítico utilizado fornece uma descrição razoável da cinética de cura da resina *Hexply 913*, contudo, incompleta perante o fenómeno de vitrificação e com significativas discrepâncias para as isotérmicas superiores a 115°C.

5.2.2.2 Sistema de resina *Toolfusion® 1A/B*

Dada a multiplicidade de reacções encontrada na cura do sistema de resina *Toolfusion® 1A/B*, o método de *Málek* foi empregue segundo uma análise dividida em duas partes (com as respectivas energias de activação); a primeira para um intervalo de grau de cura variável entre 0 e 0,5 (primeira reacção) e a segunda de 0,5 até a uma cura total (segunda reacção).

De um modo análogo à análise para a resina *Hexply 913*, procedeu-se também à construção dos modelos cinéticos representativos da taxa de cura com a temperatura para as duas reacções e velocidades de aquecimento de 1, 2,5, 5, 10 e 15°C/min.

Nas figuras 5.23 e 5.24, são apresentadas as curvas relativas aos dados experimentais e aos valores resultantes dos modelos cinéticos encontrados para a primeira e segunda reacção, respectivamente.

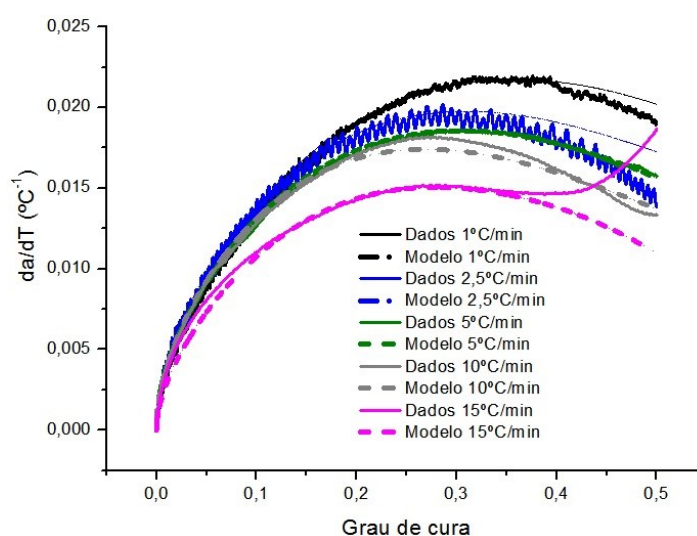


Figura 5.23: Confronto entre os dados experimentais e o modelo cinético derivado do método de Málek para um grau de cura até 0,5 do sistema de resina *Toolfusion® 1A/B*.

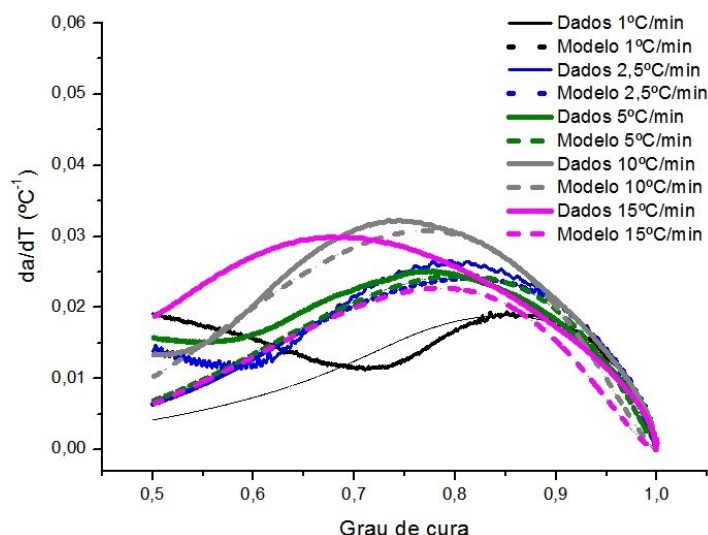


Figura 5.24: Confronto entre os dados experimentais e o modelo cinético derivado do método de Málek para um grau de cura superior a 0,5 do sistema de resina Toolfusion® 1A/B.

Pelos gráficos anteriores, constata-se que o confronto em ambas as situações resultaram em aproximações bastante distintas. De facto, para a primeira reacção, os modelos cinéticos obtidos pelo método de Málek levaram a uma descrição de da/dT com um elevado grau de concordância até valores de grau de cura de 0,4. Igualmente, comprovou-se que os dados experimentais respeitaram a relação inversamente proporcional da taxa da/dT com a velocidade de aquecimento inerente aos modelos cinéticos estabelecidos.

Por outro lado, as curvas da figura 5.24 demonstram que os valores fornecidos pelo modelo apenas tendem a aproximar-se dos dados experimentais para um grau de cura superior a 0,8 e que não existe a relação da taxa da/dT obtida com a velocidade de aquecimento, encontrada na figura 5.23. Perante tal facto, o sistema de resina Toolfusion® 1A/B aparenta prosseguir a sua cura com a ocorrência de reacções secundárias complexas nos últimos graus de cura.

As equações da taxa de cura com a temperatura para este sistema de resina Toolfusion® 1A/B podem ser construídas para cada velocidade de aquecimento consultando os parâmetros cinéticos da tabela 5.6. Tomando como exemplo a velocidade de aquecimento de 1°C/min, tem-se como parâmetros para os dois intervalos de cura: 16,7198 min⁻¹, 55,22 KJ/mol, 0,3177 e 2,2217 assim como 15,6382 min⁻¹, 78,19 KJ/mol, 2,4463 e 0,8160 associados a $\ln A$, E_a e ordens de reacção m e n , respectivamente. Como resultado, o comportamento da/dT fica descrito da seguinte forma:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{\exp(16,7198)}{1} \exp\left(-\frac{55,22 \times 10^3}{RT}\right) \alpha^{0,3177} (1 - \alpha)^{2,2217} (^\circ\text{C}^{-1}), \quad \alpha \leq 0,5$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{\exp(15,6382)}{1} \exp\left(-\frac{78,19 \times 10^3}{RT}\right) \alpha^{2,4463} (1 - \alpha)^{0,8160} (^\circ\text{C}^{-1}), \quad \alpha > 0,5$$

6 Conclusões e Perspectivas Futuras

Neste trabalho foi estudado o processo de cura em dois sistemas de resina epóxida susceptíveis de serem utilizadas no fabrico de um molde compósito destinado a reparações de radomes de avião. O estudo da cura foi realizado segundo análises dinâmicas e isotérmicas, possibilitando a determinação do calor total de reacção, as respectivas temperaturas de transição vítrea, temperaturas *onset*, de pico e *endset*, grau de cura máximo assim como o tipo de cinética de cura evidenciado em cada resina.

Os termogramas DSC obtidos segundo os ensaios dinâmicos revelaram a gama de temperaturas para as quais a reacção de cura ocorre. Os respectivos intervalos mostraram-se coerentes com as temperaturas associadas aos ciclos de cura recomendados pelos fabricantes das resinas. Para efeitos de realização dos ensaios isotérmicos, os procedimentos utilizados mostraram não permitir uma correcta avaliação da cura para uma dada temperatura fixa. De facto, a obrigatoriedade de utilizar uma rampa de aquecimento para colocar a amostra à temperatura desejada constituiu a solução para o problema de não ser possível proceder à abertura do porta amostras do DSC, e respectiva introdução da amostra, durante a realização dos ensaios. Como consequência, os resultados isotérmicos para os instantes iniciais sofreram a influência do respectivo aquecimento e do fenómeno de *overshooting* inerente à velocidade de 30°C/min utilizada. As variações resultantes não foram significativas no caso da resina *Hexply* 913, no entanto, para o sistema de resina *Toolfusion*® 1A/B levaram à obtenção de dados controversos.

A dependência da velocidade de reacção e da taxa de cura com a temperatura mediante a velocidade de aquecimento e a temperatura foi analisada em ambas as resinas. Segundo os dados experimentais e os modelos cinéticos determinados, comprovou-se que a resina epóxida apresentará um maior grau de reticulação, para um mesmo incremento de temperatura, quanto menor for a velocidade de aquecimento imposta. Por outro lado, a temperatura de cura escolhida determinará a velocidade de reacção na medida em que, para um mesmo tempo, obtém-se um grau de cura tanto mais elevado quanto maior for a isotérmica do ciclo de cura utilizada.

Os resultados DSC para a resina *Hexply* 913 revelam que esta sofre um processo de cura segundo uma reacção autocatalítica. As temperaturas de 110°C, 115°C, 120°C e 125°C analisadas evidenciaram o fenómeno de vitrificação que limita o grau de cura obtido, tendo-se verificado que a percentagem de cura residual é sucessivamente menor à medida que a temperatura de cura se aproxima da temperatura de transição vítrea (150°C) da amostra totalmente curada. Desta forma, constatou-se que o ciclo de cura *standard* proposto para esta resina (1 hora a 125°C) não será suficiente para uma cura completa do molde a produzir. Para contornar esse facto, dever-se-á utilizar um ciclo de duas fases; uma cura inicial com o radome a 90°C e depois a 125°C para conferir a pré-forma desejada e seguidamente uma pós-cura sem o radome a uma das temperaturas alternativas sugeridas pelo fabricante.

Relativamente ao sistema *Toolfusion*® 1A/B para infusão, os dados isotérmicos não permitiram tirar conclusões quanto ao aparente comportamento de uma reacção de ordem n . Os resultados da análise do grau de cura indicam que a temperatura de 65°C (cura inicial) promove uma cura máxima de, apenas, 11,4% e para temperaturas superiores associadas a uma pós-cura, esta aumenta até valores de 77,3% e de 95,4%, considerando os patamares isotérmicos de 150°C e 190°C, respectivamente. Mesmo sem terem sido testadas as restantes temperaturas, do ciclo de cura proposto pela *Airtech*, constatou-se que os patamares isotérmicos da pós-cura são fundamentais para promover um grau de cura crescente à medida que as várias reacções químicas do sistema são desencadeadas. Desse modo, o ciclo de cura recomendado deverá ser seguido, contudo, sem a possibilidade da integração do radome até ao final do ciclo na pós-cura em autoclave.

A análise realizada segundo *Kissinger*, *Starink* e *Ozawa-Flynn-Wall* mostra que a energia de activação da resina *Hexply* 913 pode ser considerada como praticamente constante à medida que o

processo de cura ocorre, contudo, no caso do sistema *Toolfusion*® 1A/B, a mesma análise conjuntamente com os picos exotérmicos verificados, comprovam a existência de mais do que uma reacção principal e uma mudança deste parâmetro cinético para um grau de cura superior a 0,5.

A caracterização da cinética de cura das resinas estudadas foi conseguida mediante a determinação dos restantes parâmetros cinéticos segundo o método de *Málek* e dos mínimos quadrados, para a obtenção dos modelos da taxa de cura com a temperatura e da velocidade de reacção, respectivamente. O modelo cinético resultante para a velocidade de reacção da resina *Hexply* 913 evidenciou uma descrição incompleta, face aos dados experimentais, visto indicar maiores velocidades de reacção nos últimos estágios de cura, ou seja, sem ter em consideração o fenómeno de vitrificação verificado na análise DSC. Ainda assim, o método de *Málek* forneceu uma descrição da taxa de cura com a temperatura para a resina do *prepreg* bastante coerente com os dados experimentais. No caso da resina para infusão, o mesmo método analítico apenas permitiu uma descrição matemática compatível com os dados experimentais para valores de grau de cura até 0,4 e, posteriormente, de 0,8 a 1.

Os modelos cinéticos de cura determinados poderão ser utilizados para prever a distribuição de temperatura no interior de um laminado compósito, caso se proceda a um estudo da transferência de calor num processo de moldação em autoclave.

7 Referências Bibliográficas

- [1] "Composites," in *Engineered Materials Handbook*, vol. 1, Ohio, ASM International, 1987.
- [2] "Frota & História," [Online]. Available: <http://www.tapportugal.com/Info/pt/frota-historia/historia>. [Acedido em 30 Julho 2014].
- [3] "Jornal TAP," Julho 2013. [Online]. Available: http://jornal.tap.pt/Jornal/jornalTAP_106.pdf. [Acedido em 30 Julho 2014].
- [4] "Valores e Missão," [Online]. Available: <http://www.tapportugal.com/Info/pt/sobre-tap/companhia/valores-missao>. [Acedido em 30 Julho 2014].
- [5] "Jornal TAP," Abril/Maio 2014. [Online]. Available: http://jornal.tap.pt/Jornal/jornalTAP_113.pdf. [Acedido em 30 Julho 2014].
- [6] P. Mallick, "Thermosetting resins," in *Composites Engineering Handbook*, New York, Marcel Dekker, 1997, pp. 119-124.
- [7] S. Advani and E. Sozer, "Polymer Matrices for Composites," in *Process Modeling in Composites Manufacturing*, Marcel Dekker, 2003, pp. 5-9.
- [8] A. Mouritz, "Polymers for aerospace structures," in *Polymers for aerospace structures*, Woodhead Publishing, 2012, pp. 276-279.
- [9] J. Hult and F. Rammerstorfer, "Curing of Epoxy Matrix Composites," in *Engineering Mechanics of Fibre Reinforced Polymers and Composite Structures*, Springer - Verlag, 1994, pp. 260-267.
- [10] A. Bunsell and J. Renard, "Cure of thermoset resins," in *Fundamentals of Fibre Reinforced Composite Materials*, London, Institute of Physics Publishing, 2005, pp. 185-194.
- [11] M. Ghaffari, M. Ehsani, H. Khonakdar, G. Assche and H. Terryn, "Evaluation of curing kinetic parameters of an epoxy/polyaminoamide/nano-glassflake system by non-isothermal differential scanning calorimetry," *Thermochimica Acta*, vol. 533, pp. 10-15, 2012.
- [12] M. Kutz, "Thermosets," in *Handbook of Materials Selection*, Wiley & Sons, 2002, pp. 352-365.
- [13] B. Mele, G. Assche, A. Hemelrijck and H. Rahier, "Modulated DSC Evaluation of Isothermal Cure & Vitrification for Thermosetting Systems," *Thermochimica Acta*, vol. 268, pp. 121-142, 1995.
- [14] J. Lange, N. Altmann, C. Kelly and P. Halley, "Understanding vitrification during cure of epoxy resins during dynamic scanning calorimetry and rheological techniques," *Polymer*, vol. 41, pp. 5949-5955, 2000.
- [15] J. Schawe, "A description of chemical and diffusion control in isothermal kinetics of cure kinetics," *Thermochimica Acta*, vol. 388, pp. 299-312, 2002.
- [16] F. C. Campbell, "Prepreg Manufacturing," in *Manufacturing Processes for Advanced Composites*, Elsevier, 2004, pp. 56-60.
- [17] L. Davies, R. Day, D. Bond, A. Nesbit, J. Ellis and E. Gardon, "Effect of cure cycle heat transfer rates on the physical and mechanical properties of an epoxy matrix composite," *Composites Science and Technology*, vol. 67, pp. 1892-1899, 2007.
- [18] A. B. Strong, "Autoclave curing," in *Fundamentals of Composites Manufacturing: Materials, Methods, and Applications*, Society of Manufacturing Engineers, 2008, pp. 398-400.
- [19] National Institute of Industrial Research, "Autoclave curing," in *The Complete Technology Book on Fibre Glass, Optical Glass and Reinforced Plastics*, Asia Pacific Business Press, 2006, pp. 367-373.
- [20] B. Berenberg, "Improving Autoclave Performance," Março 2003. [Online]. Available: <http://www.compositesworld.com/articles/improving-autoclave-performance>. [Accessed 8 Agosto 2014].
- [21] K. Potter, "Autoclave molding," in *An Introduction to Composite Products: Design, Development and Manufacture*, Chapman & Hall, 1997, pp. 139-141.
- [22] C. Heinrich, M. Aldridge, A. Wineman, J. Kieffer, A. Waas and K. Shahwan, "Generation of heat and stress during the cure of polymers used in fiber composites," *International Journal of Engineering Science*, vol. 53, pp. 85-111, 2012.
- [23] J. Zhang, Y. Xu and P. Huang, "Effect of cure cycle on curing process and hardness for epoxy resin," *eXPRESS Polymer Letters*, vol. 9, pp. 534-541, 2009.
- [24] Y. Fu and W. Zhong, "Cure kinetics behavior of a functionalized graphitic nanofiber modified epoxy resin," *Thermochimica Acta*, vol. 516, pp. 58-63, 2011.
- [25] S. Corezzi, D. Fioretto, G. Santucci and J. Kenny, "Modeling diffusion-control in the cure kinetics of epoxy-amine thermoset resin: An approach based on configurational entropy," *Polymer*, vol. 51, pp. 5833-5845, 2010.
- [26] S. Hoa, "Epoxy Resins," in *Principles of the Manufacturing of Composite Materials*, DEStech Publications, 2009, pp. 65-90.
- [27] M. Costa, L. Pardini and M. Rezende, "Influence of Aromatic Amine Hardeners in the Cure Kinetics of an Epoxy Resin Used in Advanced Composites," *Materials Research*, vol. 8, pp. 65-70, 2005.
- [28] S. Cheng, "Heat-flux DSC," in *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Applications to Polymers and Plastics*, Elsevier, 2002, pp. 717-719.

- [29] M. Costa, M. Rezende and L. Pardini, "Métodos de Estudo da Cinética de Cura de Resinas Epóxi," *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, no. Normas e Métodos, pp. 37-44, 1999.
- [30] K. Pielichowski, P. Czub and J. Pielichowski, "The kinetics of cure of epoxides and related sulphur compounds studied by dynamic DSC," *Polymer*, vol. 41, pp. 4381-4388, 2000.
- [31] H. Yan, S. Chen and G. Qi, "Synthesis, cure kinetics and thermal properties of the 2,7 - dihydroxynaphthalene dicyanate," *Polymer*, vol. 44, pp. 7861-7867, 2003.
- [32] S. Huo, G. Wu, J. Chen, G. Liu and Z. Kong, "Curing Kinetics of lignin and cardanol based novolac epoxy resin with methyl tetrahydrophthalic anhydride," *Thermochimica Acta*, vol. 587, pp. 18-23, 2014.
- [33] V. Zvetkov and V. Calado, "Comparative DSC Kinetics of the reaction of DGEBA with aromatic diamines. III. Formal kinetic study of the reaction of DGEBA with diamino diphenyl methane," *Thermochimica Acta*, vol. 560, pp. 95-103, 2013.
- [34] M. Ghaffari, M. Ehsani, H. Khonakdar, G. Assche and H. Terryn, "The kinetic analysis of isothermal curing reaction of an epoxy resin-glassflake nanocomposite," *Thermochimica Acta*, vol. 549, pp. 81-86, 2012.
- [35] J. Wan, B. Li, H. Fan, Z. Bu and C. Xu, "Nonisothermal reaction, thermal stability and dynamic mechanical properties of epoxy system with novel nonlinear multifunctional polyamide hardener," *Thermochimica Acta*, vol. 511, pp. 51-58, 2010.
- [36] A. Siddiqui, P. Sudher and B. Murthy, "Cure Kinetics modeling of cyanate-ester resin system," *Thermochimica Acta*, vol. 554, pp. 8-14, 2013.
- [37] D. Shin and H. Hahn, "A consistent cure kinetic model for AS4/3502 graphite/epoxy," *Composites: Part A*, vol. 31, pp. 991-999, 2000.
- [38] M. Um, I. Daniel and B. Hwang, "A study of cure kinetics by the use of dynamic differential scanning calorimetry," *Composites Science and Technology*, vol. 62, pp. 29-40, 2002.
- [39] M. J. W. Stark and J. McHugh, "Cure State Detection for pre-cured carbon-fibre epoxy prepreg (CFC) using Temperature-Modulated Differential Scanning Calorimetry (TMDSC)," *Polymer Testing*, vol. 32, pp. 1261-1272, 2013.
- [40] D. Rosu, C. Cascaval, F. Mustata and C. Ciobanu, "Cure Kinetics of epoxy resins studied by non-isothermal DSC data," *Thermochimica Acta*, vol. 383, pp. 119-127, 2002.
- [41] C. Li, C. Zuo, H. Fan, M. Yu and B. Li, "Novel silicone aliphatic amine curing agent for epoxy resin: 1,3-Bis(2-aminoethylaminomethyl) tetramethyldisiloxane. 1. Non-isothermal cure and thermal decomposition property," *Thermochimica Acta*, vol. 545, pp. 75-81, 2012.
- [42] J. Zhang, H. Dong, L. Tong, L. Meng, Y. Chen and G. Yue, "Investigation of curing kinetics of sodium carboxymethyl cellulose/epoxy resin system by differential scanning calorimetry," *Thermochimica Acta*, vol. 549, pp. 63-68, 2012.
- [43] C. Garschke, P. Parlevliet, C. Weimer and B. Fox, "Cure Kinetics and viscosity modelling of a high-performance epoxy resin film," *Polymer Testing*, vol. 32, pp. 150-157, 2013.
- [44] R. Hardis, J. Jessop, F. Peters and M. Kessler, "Cure Kinetics characterization and monitoring of an epoxy resin using DSC, Raman spectroscopy and DEA," *Composites: Part A*, vol. 49, pp. 100-108, 2013.
- [45] M. Vafayan, M. Beheshty, M. Ghoreishy and H. Abedini, "Advanced integral isconversional analysis for evaluating and predicting the kinetic parameters of the curing reaction of epoxy prepreg," *Thermochimica Acta*, vol. 557, pp. 37-43, 2013.
- [46] L. Xia, L. Zuo, S. Zha, S. Jiang, R. Guan and D. Lu, "Kinetic research on low-temperature cure of epoxy adhesive," *International Journal of Adhesion & Adhesives*, vol. 50, pp. 255-264, 2014.
- [47] Hexcel, "Technical Data Sheet HexPly 913," Março 2013. [Online]. Available: http://www.hexcel.com/Resources/DataSheets/Prepreg-Data-Sheets/913_eu.pdf. [Acedido em 27 Março 2014].
- [48] Airtech, "Resin Infusion Products," Novembro 2013. [Online]. Available: http://catalogue.airtech.lu/product.php?product_id=521&lang=EN. [Acedido em 12 Agosto 2014].
- [49] NETZSCH, "Application Sheet: Epoxy Resin," Julho 2013. [Online]. Available: http://ap.netzschcdn.com/uploads/tx_nxnetzschmedia/files/2006-097_Epoxy_Resin_Pre-cured_.pdf. [Acedido em 26 Maio 2014].
- [50] Airtech Europe S.A., "Safety Data Sheet: Toolfusion 1A/1B," Fevereiro 2013. [Online]. Available: http://catalogue.airtech.lu/product.php?product_id=521&lang=EN. [Acedido em 21 Agosto 2014].

8 Anexos

8.1 Anexo 1

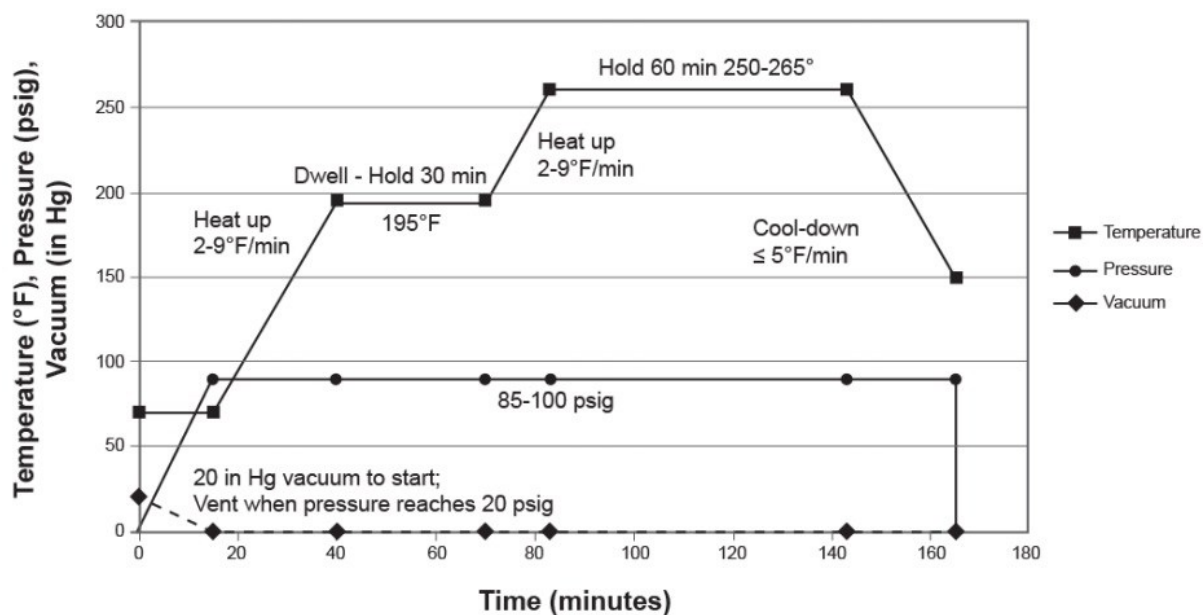


Figura 8.1: Ciclo de cura proposto para a resina *HexPly 913* para componentes de espessura superior a 3mm.

8.2 Anexo 2

Tabela 8.1: Composição qualitativa e quantitativa da resina *Toolfusion® 1A* [50].

Ingrediente	Designação	Teor (%)
EINECS CAS 25085-99-8	Resina epóxida bisfenólica A (DGEBA)	< 95
NLP 500-033-5 CAS 25068-38-6	Produto de reacção entre resina epóxida bisfenólica A e resina epóxida epícloridrina	< 95
NLP 500-006-8 CAS 28064-14-4	Resina epóxida bisfenólica F (DGEBF)	< 20
EINECS 219-371-7 CAS 2425-79-8	1,4-bi (2,3-epoxipropoxi) butano	< 10
EINECS 271-846-8 CAS 68609-97-2	Epóxi-etano	< 10

Tabela 8.2: Composição qualitativa e quantitativa do agente de cura *Toolfusion® 1B* [50].

Ingrediente	Designação	Teor (%)
EINECS 217-168-8 CAS 1761-71-3	Ciclo-hexilamina	< 60
EINECS 211-776-7 CAS 694-83-7	Ciclohexa-1,2-ilenodiamina	< 50
NLP 500-055-5 CAS 26950-63-0	Trietilenotetramina (TETA) propoxilada	< 10
EINECS 203-950-6 CAS 112-24-3	Trietilenotetramina (TETA)	< 10
EINECS 210-484-7 CAS 616-47-4	1 – Metilimidazol	< 5
EINECS 205-411-0 CAS 140-31-8	2 – Piperazina – 1 – iletilamina	< 5
EINECS 201-245-8 CAS 80-05-7	4,4' – Isopropilidenodifenol	< 5
EINECS 201-712-3 CAS 69-72-7	Ácido salicílico	< 5

8.3 Anexo 3

```

1      % Importação dos dados relativos à isotérmica de 1XX°C do ficheiro excel
2      % "Dados1XX.xlsx" em que os valores da primeira coluna correspondem a dados
3      % das abcissas LN(1-alfa) referentes à zona linear do gráfico e os valores
4      % da segunda coluna aos valores LN(alfa)
5
6      % os valores do ficheiro "Dados1XX_1.xlsx" correspondem a valores das
7      % ordenadas LN(dalfa/dt) extraídos da zona linear
8
9      % Modelo cinético autocatalítico linearizado:
10     %  $\ln(d\alpha/dt) = \ln k + n \ln(1-\alpha) + m \ln(\alpha)$ 
11
12     % Importar os dados em Excel para o programa MATLAB:
13     Dados1XX = xlsread('C:\Users\CATARINA\Desktop\Dados1XX.xlsx');
14     Dados1XX_1 = xlsread('C:\Users\CATARINA\Desktop\Dados1XX_1.xlsx');
15
16     % Contabilizar o n° de dados experimentais da matriz "Dados1XX" e da
17     % matriz "Dados1XX_1":
18
19     [r c]=size(Dados1XX);
20     [w z]=size(Dados1XX_1);
21
22     % Construir matriz "A" a partir da conjugação da matriz "ones"
23     % com a matriz "Dados1XX":
24
25     ones = ones(r,1);
26     A = [ones, Dados1XX];
27
28     % Incorporação dos valores de LN(dalfa/dt) na matriz "B":
29
30     B = [Dados1XX_1(:, :)];
31
32     % Definição da operação matricial para obtenção do vector solução "X" que
33     % apresentará o parâmetro cinético "lnK" e as ordens de reacção "n" e "m"
34     % na seguinte ordem:
35     % X = [lnK; n; m]
36
37     b= A';
38     l= b * A;
39     a=inv(l);
40     c = a * b;
41
42     X = c * B;
43
44     % Contabilização do número de linhas e colunas do vector solução "X":
45
46     [l_x c_x] = size(X);
47
48     % o valor de "lnK" corresponde ao valor da primeira linha do vector "X":
49     LNk = X(1,c_x);
50     % o valor de "n" corresponde ao valor da segunda linha do vector "X";
51     n = X(2,c_x);
52     % o valor de "m" corresponde ao valor da terceira linha do vector "X":
53     m = X(3,c_x);
54
55     vector_solucao = [LNk ; n ; m]

```

Figura 8.2: Ficheiro *script.m* geral executado no *MATLAB*®.

8.4 Anexo 4

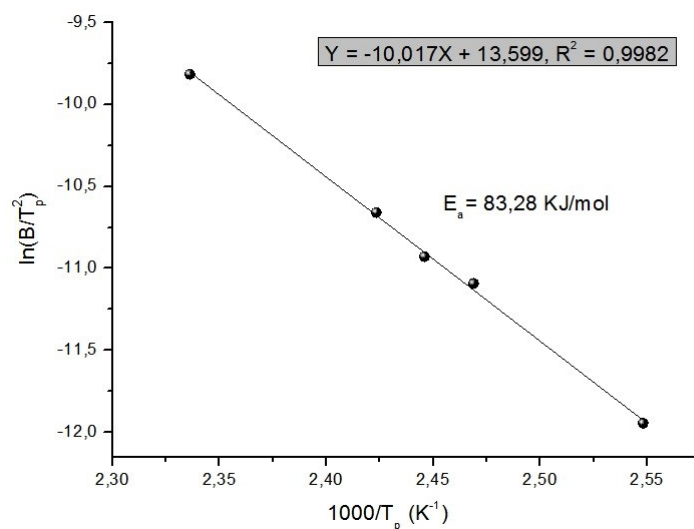


Figura 8.3: Regressão linear referente ao método de Kissinger para obtenção da energia de activação da resina *Hexply 913*.

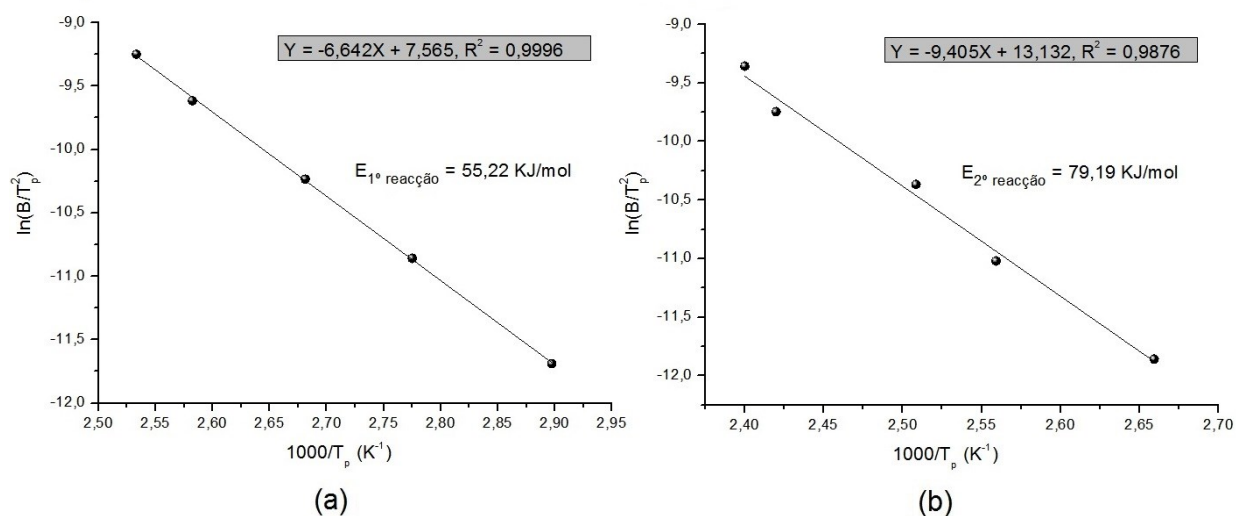


Figura 8.4: Regressão linear referente ao método de Kissinger para obtenção da energia de activação do sistema de resina *Toolfusion® 1A/1B*: (a) 1º reacção e (b) 2º reacção.

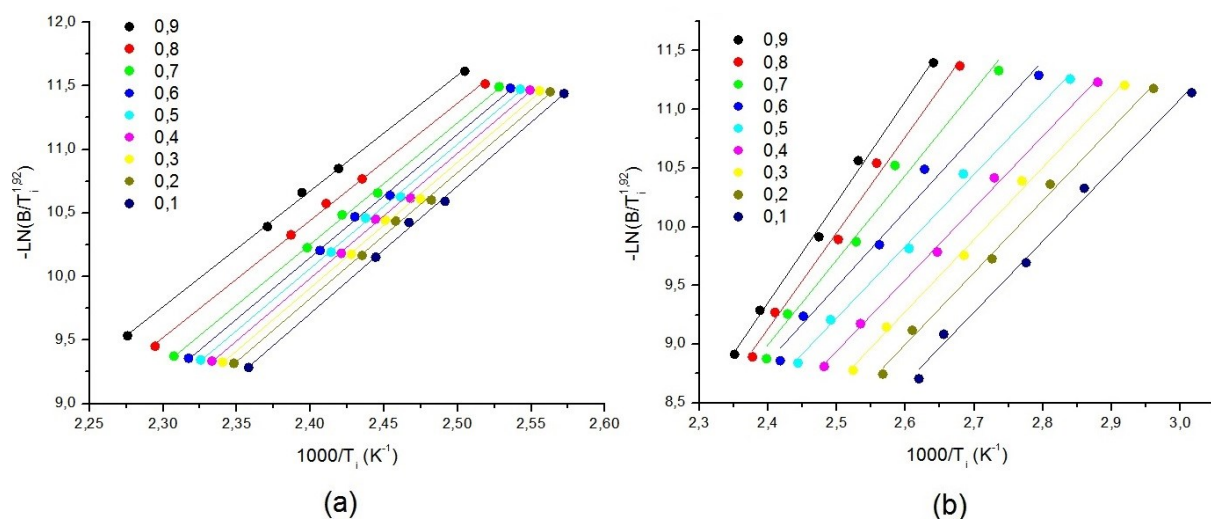


Figura 8.5: Análise de *Starink* para os vários graus de cura: (a) resina *Hexply 913* e (b) sistema de resina *Toolfusion® 1A/1B*.

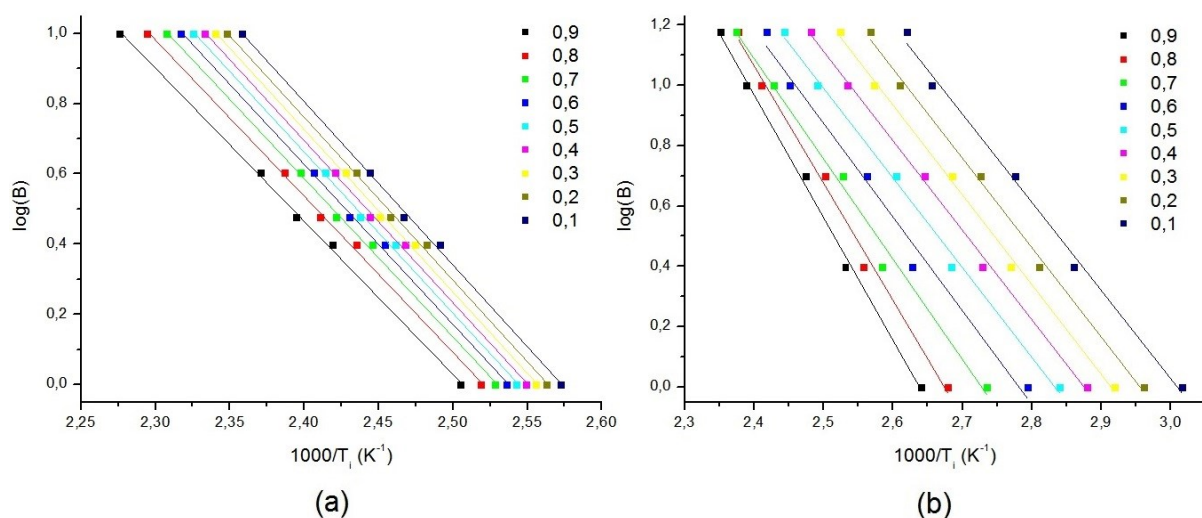


Figura 8.6: Análise de *Ozawa – Flynn – Wall* para os vários graus de cura: (a) resina *Hexply 913* e (b) sistema de resina *Toolfusion® 1A/1B*.

8.5 Anexo 5

Tabela 8.3: Número de dados extraídos e utilizados na análise em *MATLAB®* da resina *Hexply 913*.

T_{iso} (°C)	110	115	120	125
Nº dados (n)	418	390	378	157